



Transferts d'énergie dans des titanates dopés Pr 3+ et application au développement d'afficheurs électroluminescents par pulvérisation cathodique

Ludovic Sarakha

► To cite this version:

Ludovic Sarakha. Transferts d'énergie dans des titanates dopés Pr 3+ et application au développement d'afficheurs électroluminescents par pulvérisation cathodique. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22105 . tel-00669553

HAL Id: tel-00669553

<https://theses.hal.science/tel-00669553>

Submitted on 13 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2105

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°666

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par **SARAKHA Ludovic**

Master Recherche

**Transferts d'énergie dans des titanates dopés Pr^{3+} et application au
développement d'afficheurs électroluminescents par pulvérisation
cathodique**

Soutenue publiquement le 03 février 2011 devant la commission d'examen

Président :

Rachid Mahiou, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand

Examineurs :

Philippe Boutinaud, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand (Directeur de Thèse)

Stéphane Jobic, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (Rapporteur)

Christophe Vallée, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble (Rapporteur)

Angélique Bousquet, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand

Antoine Goullet, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

N° d'Ordre : D.U. 2105

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°666

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par **SARAKHA Ludovic**

Master Recherche

**Transferts d'énergie dans des titanates dopés Pr^{3+} et application au
développement d'afficheurs électroluminescents par pulvérisation
cathodique**

Soutenue publiquement le 03 février 2011 devant la commission d'examen

Président :

Rachid Mahiou, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand

Examineurs :

Philippe Boutinaud, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand (Directeur de Thèse)

Stéphane Jobic, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (Rapporteur)

Christophe Vallée, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble (Rapporteur)

Angélique Bousquet, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand

Antoine Goullet, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Je dédie ce modeste travail

A ma chérie

A mon futur fils Matteo

A mes parents

A mes deux sœurs (Downia et Sonya)

*A ma sœur Sofia malheureusement disparue
mais toujours dans mon cœur*

A ma famille

A mes amis

REMERCIEMENTS



Je tiens tout d'abord à remercier Rachid Mahiou, Directeur de Recherche à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie aussi Christophe Vallée, Professeur du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique de Grenoble et Stéphane Jobic, Professeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, d'avoir bien voulu accepter la tâche de rapporteur. Je veux de plus leur manifester ma très sincère reconnaissance quant au sérieux et à l'esprit critique dont ils ont fait preuve dans cet exercice. Merci beaucoup à Antoine Goullet, Professeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, d'avoir également bien voulu juger ce travail.

Je remercie enfin Philippe Boutinaud, Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, qui a dirigé ma thèse, et Angélique Bousquet, Maître de conférences, qui l'a coencadrée. Merci à vous deux de m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse à vos côtés, de m'avoir conseillé et aidé dans la dure épreuve de rédaction de ce manuscrit.

Je remercie toute l'équipe MO (Matériaux pour l'Optique) de m'avoir accueilli et supporté. Au sein de cette équipe, j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes que j'ai la chance de pouvoir considérer comme des amis aujourd'hui. Merci Eric pour ta disponibilité et ton rire contagieux. Merci Joël pour des millions de raisons, mais surtout pour ton énergie, ta passion et ta créativité qui resteront pour moi une source d'inspiration. Merci Angélique, je ne sais pas comment exprimer simplement tout ce que je te dois.

D'autres personnes du laboratoire, non-membres de l'équipe, méritent toute mon attention. Nathalie C. sans qui de nombreuses manip n'auraient pu être faites. L'ensemble des étudiants du laboratoire sans qui la vie au laboratoire n'aurait pas du tout la même qualité. Je ne pourrais pas terminer sans remercier Rodolphe T., pour sa bonne humeur, son travail et pour ma table de nuit. Bien sûr j'oublie certainement des personnes, mais tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la qualité scientifique de ce travail ou à la qualité du relationnel dans le laboratoire durant ces 3 dernières années..... Merci à vous.

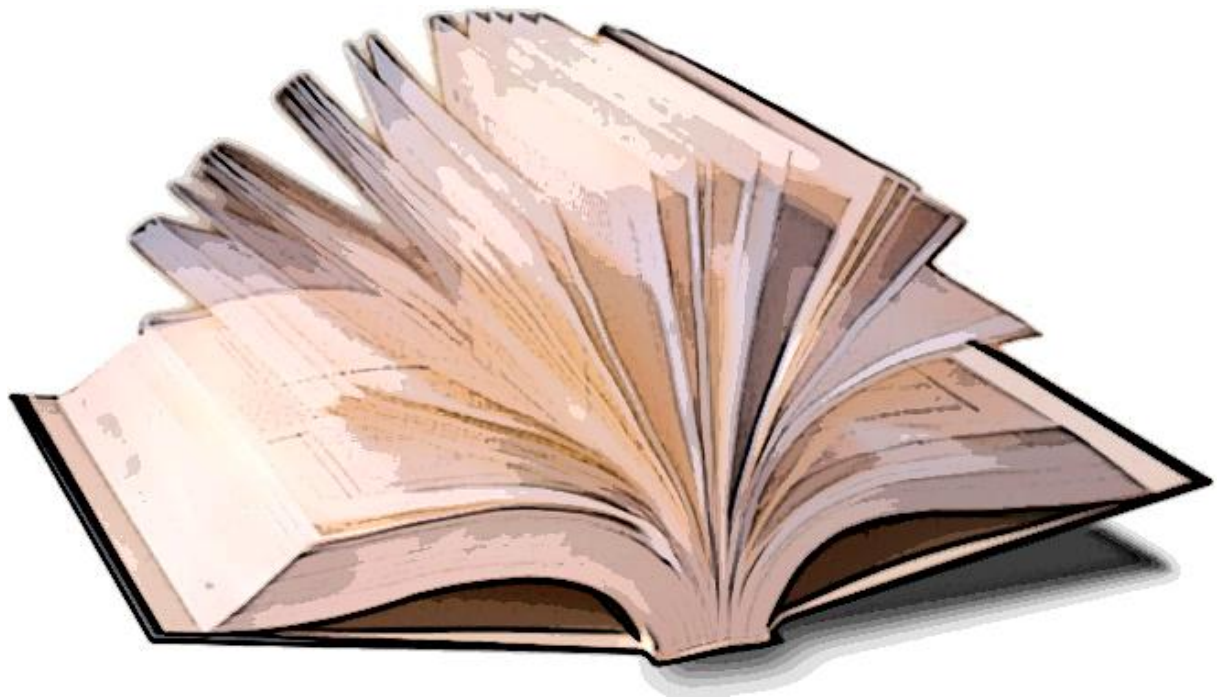
J'ai gardé une petite place à part pour Nicolas B., Thomas S. et Nathalie P. Si quelqu'un peut raconter et apprécier le déroulement de ma thèse, je ne vois que vous. Merci pour les pauses café, pour les longues discussions scientifiques et autres, les encouragements et la complicité. Merci aussi, bien sûr pour votre amitié.

Je remercie bien évidemment ma famille : mes parents et mes sœurs. Merci tout simplement d'avoir été là et de me donner jour après jour autant d'amour. Enfin, merci Papa et Maman pour la préparation et l'organisation du repas.

En tout dernier, je tiens à remercier Ingrid pour tout ce qu'elle m'apporte au quotidien d'attention, de soutien et d'amour, sans oublier Matteo qui bien au chaud dans ton ventre a pu assister à la soutenance de son père en attendant de pointer le bout de son nez.

MERCI A TOUS

SOMMAIRE GÉNÉRAL



SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	7
SOMMAIRE GENERAL.....	11
INTRODUCTION.....	19
CHAPITRE I : GENERALITES ET CONTEXTE DE L'ETUDE.....	25
PARTIE 1 : L'ELECTROLUMINESCENCE	29
I. Généralités sur l'électroluminescence.....	29
II. Bref historique	29
A. Début 20 ^{ème} siècle à nos jours.....	29
1) Découverte de l'électroluminescence.....	29
2) Destriau et l'avènement de l'électroluminescence	30
3) L'utilisation des couches minces	31
4) Avènement des couches isolantes et industrialisation	31
5) La couleur dans les afficheurs électroluminescents	32
6) Les AMEL (Active Matrix Electroluminescent Device)	33
B. Etat actuel de l'électroluminescence dans l'industrie	34
III. Principe de fonctionnement des dispositifs électroluminescents.....	35
A. Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes (DEL)	35
1) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes inorganiques	35
2) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques	36
3) Inconvénients des DELs	37
B. Les cellules électroluminescentes inorganiques à fort champ	38
1) Principe de fonctionnement des cellules électroluminescentes à fort champ ...	38
2) Rôles des différentes couches.....	39
a) Contraintes optiques.....	40
b) Contraintes électriques	40
c) Contraintes de mise en forme.....	41
3) Avantages des cellules électroluminescentes à fort champ	41

SOMMAIRE

PARTIE 2 : LE LUMINOPHORE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	43
I. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	43
II. Le modèle IVCT	44
III. La pérovskite CaTiO_3	47
IV. Conclusion	49
PARTIE 3 : LES TECHNIQUES DE DEPOTS	50
I. Techniques de réalisations de couches minces	50
A. Généralités sur les traitements de surface	50
B. La pulvérisation cathodique	51
1) Principe de la pulvérisation cathodique	52
a) Pulvérisation cathodique radiofréquence (R.F.)	55
b) Pulvérisation magnétron	56
c) Pulvérisation réactive	57
2) Croissance d'une couche mince	57
a) Formation de la couche	57
b) Microstructure de la couche	59
II. Conclusion	61
CHAPITRE II : REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	63
PARTIE 1 : Introduction	68
PARTIE 2 : Etude des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avant recuit	70
I. Dispositif expérimental et conditions de dépôt	70
A. Alimentation électrique de la décharge	72
B. Conditions expérimentales	72
II. Etude de la composition des films non recuits :	73

SOMMAIRE

A.	Vitesse de croissance des couches.....	73
B.	Composition élémentaire des films non recuits	74
1)	Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	74
2)	Appareillage.....	76
3)	Résultats et discussion	76
C.	Densité des couches minces $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	78
D.	Morphologie des films minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ non recuits	79
E.	Conclusion	81
PARTIE 3 : Etude des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ après recuit		83
I. Techniques de recuit utilisées :.....		83
A.	Recuit en four tubulaire :	83
B.	Recuit en four RTA.....	84
II. Structure et morphologie des films recuits.....		85
A.	Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la diffraction des rayons X	86
1)	Appareillage utilisé.....	86
2)	Identification de la phase	86
3)	Influence des conditions de recuit	87
a)	Cristallisation et obtention de la phase orthorhombique.	87
b)	Analyse des diffractogrammes.....	88
i.	Taille des grains	89
ii.	Contraintes dans les films	90
B.	Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la spectroscopie Raman	91
1)	Intérêt de la spectroscopie Raman	91
2)	Principe de la spectroscopie Raman	92
3)	Appareillage utilisé.....	94
4)	Attributions des pics Raman	94
5)	Etude de certains pics	97
6)	Conclusion	100
C.	Morphologie des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	101
1)	Influence de la température de recuit	101

SOMMAIRE

2) Influence de la pression	102
3) Influence du type de four utilisé	103
III. Etude des propriétés optiques des films recuits	104
A. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie	104
1) Principe de l'ellipsométrie.....	104
a) Le modèle de Tauc-Lorentz	106
b) Le modèle de Bruggeman	107
2) Indice de réfraction des films	107
a) Analyse préalable des films non recuits.....	107
b) Analyse des films recuits	109
❖ Recuit en four RTA	109
❖ Recuit en four tubulaire	111
3) Conclusion	112
B. Analyse des films par spectrométrie d'absorption UV-visible	112
1) Rappels concernant les bandes d'énergies dans les matériaux amorphes et cristallins.....	112
2) Principe de mesure.....	113
3) Gap optique des films.....	114
4) Etude coefficient d'Urbach.....	117
C. Propriétés de photoluminescence des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	118
1) Appareillage.....	118
2) Photoluminescences des films recuits	119
IV. Etudes des propriétés électriques des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	120
A. Généralités	120
1) La structure MOS.....	120
2) L'interface idéale Semi-conducteur/isolant.....	121
3) Les mesures C(V)	121
4) Mesure capacitive sur structure MOS réelle.....	123
5) Extraction des paramètres	124
B. Mesures C-V	126

SOMMAIRE

1) Système de mesure	126
2) Constante diélectrique k	126
3) Allure des courbes C(V)	130
C. MESURES I-V.....	133
1) Principe de la mesure	133
2) Résultats expérimentaux.....	133
PARTIE 4 : Conclusion.....	135
CHAPITRE III : ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS	137
I. Introduction	141
II. Synthèse et caractérisation de phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	143
A. Introduction.....	143
B. Synthèses et caractérisation des poudres	144
1) Méthode de synthèse.....	144
2) Caractérisation par diffraction des rayons X.....	146
3) Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence.....	148
a) Dispositifs expérimentaux.....	148
b) Résultats expérimentaux.....	152
iii. Etude des spectres d'émission	152
iv. Etude des spectres d'excitation	153
v. Dépendance en température	155
vi. Mécanismes de relaxation mis en jeu	158
III. Synthèse et caractérisations des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Ln = La, Gd, Y, Lu)	160
A. Synthèse des composés	160
B. Etude structurales des composés	160
C. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence.....	161
1) Spectres d'émission et d'excitation des composés.....	161
2) Etude de la dépendance en température de la photoluminescence des composés.....	165

SOMMAIRE

IV. Discussion	167
V. Synthèses et caractérisations des phases CaTiO_3 codopées Pr^{3+} et Bi^{3+}	171
A. Introduction.....	171
B. Synthèse et caractérisation des composés	173
C. Propriétés de photoluminescence	174
1) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$	174
2) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$	176
D. Discussion	180
VI. Vers le perfectionnement d'un modèle prédictif	183
A. Approche basée sur le facteur de tolérance de Goldschmidt (t).....	184
B. Approche basée sur le modèle ionique de Zaanen, Sawatsky et Allen (modèle dit ZSA).....	188
VII. Conclusion.....	191
CONCLUSION GENERALE	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199
TABLES DES ILLUSTRATIONS	207

INTRODUCTION



INTRODUCTION

Le groupe « matériaux pour l'optique » du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de l'Université Blaise Pascal s'intéresse depuis de nombreuses années aux propriétés de luminescence de l'ion Pr^{3+} inséré dans des oxydes complexes comportant des métaux de transition de configuration électronique d^0 (titanates, vanadates, niobates, tantalates, molybdates, tungstates). Parmi cette vaste famille de composés, le titanate de structure pérovskite $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ a fait l'objet d'une attention spécifique en raison de ses propriétés particulièrement attractives. Décrit en 1994 comme un candidat potentiellement intéressant pour des applications en émission par effet de champ sous faible tension (de la cathodoluminescence donc), le titanate $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ présente la particularité d'émettre une fluorescence rouge saturée dotée de coordonnées trichromatiques ($x=0,68$; $y=0,31$) très proches de celles du rouge « idéal », tel qu'il est défini par la Commission Internationale de l'Eclairage [1]. Ces quinze dernières années, le LMI s'est efforcé de comprendre l'origine du comportement particulier de l'ion Pr^{3+} dans cette matrice (cet ion étant plutôt connu pour émettre une fluorescence dans le domaine bleu-vert), en particulier au travers de deux thèses (Papa Tahir Diallo [2] et Eric Pinel [3]), cette dernière ayant été réalisée dans le cadre d'une convention Cifre. Il a été démontré notamment que les propriétés atypiques de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ s'expliquent par la formation d'un état de transfert de charge par intervalence entre les ions Pr^{3+} et Ti^{4+} qui perturbe singulièrement les mécanismes de relaxation des états excités (modèle « IVCT ») [4]. Ainsi, la fluorescence rouge de l'ion Pr^{3+} dans ce matériau s'excite dans un très large domaine de longueur d'onde (de l'UV proche jusqu'à l'UV du vide), de sorte que le composé $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ a, pendant un temps, fait figure de candidat potentiellement intéressant pour des applications dans des écrans plasma, jusqu'à ce que l'observation d'une luminescence persistante dans ce luminophore vienne contrarier un peu les espoirs du laboratoire dans ce domaine. Parallèlement, un travail important a été réalisé pour préparer ce matériau par chimie douce (sol-gel principalement) dans le but d'élaborer des revêtements sur de grandes surfaces pour un coût maîtrisé. Des essais préliminaires de dépôt de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par pulvérisation cathodique radio-fréquence ont également été réalisés en 2005 sur la base d'une cible céramique préparée au laboratoire [5]. En 2007, le laboratoire a commencé à envisager le développement de dispositifs électroluminescents utilisant des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ comme substance active. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse se positionne. L'objectif visé ici est de réaliser une cellule entièrement par pulvérisation cathodique, capable de s'allumer sous de faibles tensions

INTRODUCTION

(quelques dizaines de volts si possible) et pour la quelle la pérennité des propriétés pourrait être allongée en comparaison par exemple aux diodes électroluminescentes organiques. En 2009, est apparu un article d'un groupe japonais démontrant précisément qu'il est possible d'obtenir un afficheur électroluminescent rouge sous une tension inférieure à 15V (Figure 1) en utilisant comme substance active le titanate $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:0.2\% \text{Pr}^{3+}$ [6].

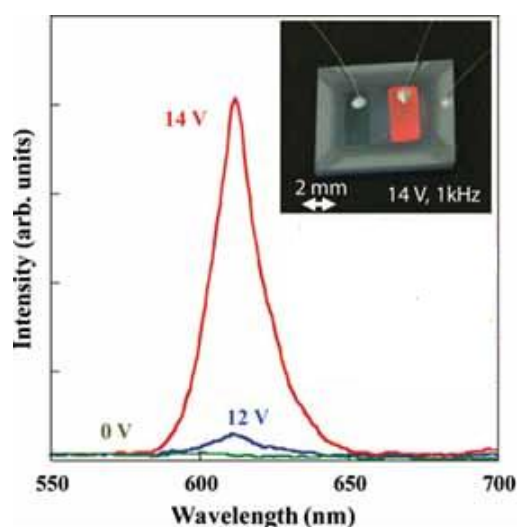


Figure 1 : Spectre d'émission et photographie de la cellule électroluminescente de H. Takashima

La cellule (Figure 2) a été conçue par épitaxie sur la base d'isolants à forte constante diélectrique (SrTiO_3).

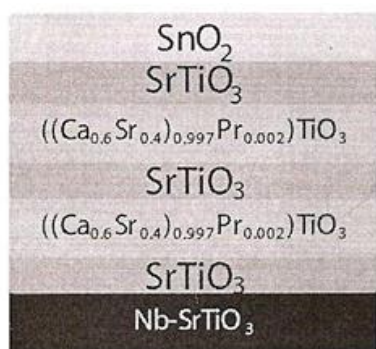


Figure 2 : Structure multicouche électroluminescente à base de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ s'allumant à 12 V

La limite du dispositif représenté dans cette publication est l'utilisation de l'épitaxie pour réaliser les dépôts, technique difficilement industrialisable.

INTRODUCTION

Notre idée est d'essayer d'obtenir un dispositif s'allumant à aussi faible tension mais obtenu par PVD (Physical Vapor Deposition). Il apparaît évident pour nous que l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour réaliser ce type de système est un atout considérable. Cette technique permet notamment une facilité de dépôt et permettrait d'envisager le dépôt de toutes les couches au sein d'un même réacteur. Les coûts de production se verraient être considérablement réduits.

Il n'a pas été un objectif de cette thèse d'élaborer complètement une cellule électroluminescente mais plutôt de maîtriser le mieux possible les conditions de dépôts de la couche active par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Le développement des couches diélectriques fait l'objet d'une étude menée en parallèle au sein du groupe « matériaux pour l'optique ». En revanche, apparaît dans ce mémoire un chapitre dédié à la recherche d'autres formulations potentiellement intéressantes à exploiter comme substances actives en électroluminescence. Cette partie comporte un travail de synthèse et de caractérisation de matrices titanates de structure pérovskite dopées par l'ion Pr^{3+} et, pour certaines d'entre elles, codopées par un sensibilisateur de luminescence : l'ion Bi^{3+} . La démarche adoptée s'inspire très largement du modèle « IVCT », qui sera brièvement présenté, et postule que les derniers processus de relaxation non radiative conduisant à la photoluminescence de l'ion Pr^{3+} dans ces composés sont les mêmes que ceux qui sont à l'origine de d'électroluminescence rouge de cet ion dans la phase $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:0.2\% \text{Pr}^{3+}$ (voir Figure 1).

Le mémoire de thèse est organisé en trois chapitres.

Le premier retrace un certain nombre de généralités sur l'électroluminescence et les dispositifs électroluminescents, rappelle quelques résultats importants sur le luminophore $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et le modèle « IVCT » et présente brièvement la technique de dépôt par pulvérisation cathodique qui sera très largement utilisée dans ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à la réalisation de couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par PVD et inclut une analyse comparative de l'effet des conditions de dépôt et de traitements thermique sur les propriétés chimiques, structurales, microstructurales, optiques et électriques des films. Le but de cette partie est de trouver les meilleures conditions possibles

INTRODUCTION

pour la réalisation d'une couche de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ possédant les propriétés les plus adaptées pour son utilisation comme couche active dans un système électroluminescent.

Le dernier chapitre est une étude prospective de nouvelles phases titanates dopées Pr^{3+} potentiellement utilisables comme substances actives dans des dispositifs électroluminescents. Les critères permettant d'orienter cette recherche sont fondés sur le modèle « IVCT », à partir duquel il est possible de prévoir approximativement le comportement spectroscopique de l'ion Pr^{3+} lorsqu'il est inséré dans des oxydes complexes comportant des métaux de transition de configuration électronique d^0 . En particulier, la couleur émise par l'ion Pr^{3+} dans ces matériaux dépend très largement de la position en énergie de l'état de transfert de charge par intervalence par rapport aux niveaux d'énergie de l'ion, de sorte qu'il est possible de concevoir des composés dans lesquels l'émission de l'ion est simplement rouge (depuis le niveau $^1\text{D}_2$) ou résulte de la combinaison d'émissions rouge verte et bleue (depuis les niveaux $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$).

Cette approche pourrait éventuellement permettre de concevoir, à terme, des dispositifs électroluminescents capables d'émettre dans plusieurs couleurs, voire même une couleur assez proche du blanc par un mélange approprié. Dans ce travail, seuls des titanates émettant rouge ont été considérés. Leur étude a permis d'apporter des éléments expérimentaux importants pour valider le modèle « IVCT ». La fin du chapitre est une ouverture vers d'autres modèles prédictifs dont les préliminaires sont présentés.

CHAPITRE 1: GÉNÉRALITÉS ET CONTEXTE DE L'ÉTUDE



CHAPITRE I : GENERALITES ET CONTEXTE DE L'ETUDE.....	25
PARTIE 1 : L'ELECTROLUMINESCENCE	29
I. Généralités sur l'électroluminescence.....	29
II. Bref historique	29
A. Début 20 ^{ème} siècle à nos jours.....	29
1) Découverte de l'électroluminescence.....	29
2) Destriau et l'avènement de l'électroluminescence	30
3) L'utilisation des couches minces	31
4) Avènement des couches isolantes et industrialisation	31
5) La couleur dans les afficheurs électroluminescents	32
6) Les AMEL (Active Matrix Electroluminescent Device)	33
B. Etat actuel de l'électroluminescence dans l'industrie	34
III. Principe de fonctionnement des dispositifs électroluminescents	35
A. Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes (DEL)	35
1) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes inorganiques	35
2) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques	36
3) Inconvénients des DELs	37
B. Les cellules électroluminescentes inorganiques à fort champ	38
1) Principe de fonctionnement des cellules électroluminescentes à fort champ ...	38
2) Rôles des différentes couches.....	39
a) Contraintes optiques	40
b) Contraintes électriques	40
c) Contraintes de mise en forme.....	41
3) Avantages des cellules électroluminescentes à fort champ	41
PARTIE 2 : LE LUMINOPHORE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	43
I. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	43

GENERALITES ET CONTEXTE DE L'ETUDE

II. Le modèle IVCT.....	44
III. La pérovskite CaTiO_3.....	47
IV. Conclusion.....	49
PARTIE 3 : LES TECHNIQUES DE DEPOTS.....	50
I. Techniques de réalisations de couches minces.....	50
A. Généralités sur les traitements de surface	50
B. La pulvérisation cathodique	51
1) Principe de la pulvérisation cathodique.....	52
a) Pulvérisation cathodique radiofréquence (R.F.)	55
b) Pulvérisation magnétron.....	56
c) Pulvérisation réactive.....	57
2) Croissance d'une couche mince	57
a) Formation de la couche.....	57
b) Microstructure de la couche	59
II. Conclusion.....	61

PARTIE 1 : L'ELECTROLUMINESCENCE

I. Généralités sur l'électroluminescence

L'électroluminescence est un phénomène optique et électrique durant lequel un matériau émet de la lumière en réponse à un courant électrique qui le traverse, ou à un fort champ électrique. Ce phénomène est à distinguer de l'émission de lumière en raison de la température (incandescence) ou de l'action des produits chimiques (chimiluminescence).

Il existe deux types d'électroluminescences :

- Electroluminescence par injection : les diodes (inorganiques ou organiques)
- Electroluminescence en champ élevé : cellule électroluminescente inorganique

Avant de décrire le principe de ces différents types d'électroluminescence nous allons voir un historique présentant les étapes importantes qui ont régi l'évolution de l'électroluminescence.

II. Bref historique

A. Début 20^{ème} siècle à nos jours

1) Découverte de l'électroluminescence

L'émission d'une lumière à partir d'un matériau solide par passage d'un courant électrique a été mise en évidence très tôt au début du 20^{ème} siècle, un phénomène appelé électroluminescence. A cette époque le mécanisme d'émission était peu compris et les propriétés du matériau étaient peu contrôlées. Ce matériau solide était un carbure de silicium appelé Carborundum. Ce phénomène a été décrit par Henry Joseph Round en 1907 [7]. Cette première version émettait une lumière jaunâtre mais la lumière produite était trop faible pour être utilisée. Cependant sans le savoir, le capitaine Round venait de donner naissance à la première diode électroluminescente. La Figure 3 représente une photographie de Henry Joseph Round et un extrait de l'article dans lequel il a décrit son observation.

A Note on Carborundum.

To the Editors of *Electrical World*:

Sirs:—During an investigation of the unsymmetrical passage of current through a contact of carborundum and other substances a curious phenomenon was noted. On applying a potential of 10 volts between two points on a crystal of carborundum, the crystal gave out a yellowish light. Only one or two specimens could be found which gave a bright glow on such a low voltage, but with 170 volts a large number could be found to glow. In some crystals only edges gave the light and others gave instead of a yellow light green, orange or blue. In all cases tested the glow appears to come from the negative pole. A bright blue-green spark appearing at the positive pole. In a single crystal, if contact is made near the center with the negative pole, and the positive pole is put in contact at any other place, only one section of the crystal will glow and that the same section wherever the positive pole is placed.

There seems to be some connection between the above effect and the e.m.f. produced by a junction of carborundum and another conductor when heated by a direct or alternating current; but the connection may be only secondary as an obvious explanation of the e.m.f. effect is the thermoelectric one. The writer would be glad of references to any published account of an investigation of this or any allied phenomena.

New York, N. Y.

H. J. Round.

Fig. 1.1. Publication reporting on a "curious phenomenon", namely the first observation of electroluminescence from a SiC (carborundum) light-emitting diode. The article indicates that the first LED was a Schottky diode rather than a p-n junction diode (after H. J. Round, *Electrical World* 49, 309, 1907).



Figure 3 : Extrait de l'article sur le carborondum et photographie de Henry Joseph Round

Depuis ce jour et jusqu'en 1923 aucune autre observation concernant l'électroluminescence ne fut faite. Ce n'est qu'en octobre 1923 que le russe O.V. Lossev confirma l'observation faite par le capitaine Round. Il remarqua lui aussi l'émission d'une lumière jaunâtre de faible intensité lorsque du carbure de silicium était soumis à un champ électrique [8].

Des études sur des matériaux luminescents à base de sulfure de zinc dopé avec du cuivre ont ensuite été réalisées vers la fin des années 20 en Allemagne par B.Gudden et R.W Pohl. Ils ont ainsi prouvé que l'application d'un champ électrique sur ce matériau permettrait de tripler la durée de vie de sa luminescence [9].

2) Destriau et l'avènement de l'électroluminescence

Le premier à employer le terme «électroluminescence» fut Georges Destriau qui en 1936 publia ses résultats sur l'émission de lumière à partir de poudre de sulfure de zinc sous champ électrique [10]. G. Destriau a signalé la possibilité de produire la luminescence de certains sulfures (sulfure de zinc dopé au cuivre ou au manganèse par exemple) en les soumettant à la seule action d'un champ électrique alternatif. Le produit sensible, enrobé dans un isolant approprié, était placé dans un condensateur dont l'une des armatures était transparente. L'intensité de la lumière émise était modulée en fonction de la tension appliquée alors que sa couleur dépendait de la nature du dopant.

Dans les années 50, GTE Sylvania créa de nombreux revêtements à partir de matériaux électroluminescents afin de créer les premières lampes électroluminescentes inorganiques fonctionnant sous une tension de quelques centaines de volts. Malheureusement à l'époque les recherches sur les lampes électroluminescentes ont été arrêtées car leur durée de vie, trop faible (environ 500 heures), rendait leur commercialisation peu intéressante.

3) L'utilisation des couches minces

Les premières structures électroluminescentes à base de couches minces ont été fabriquées vers la fin des années 50 par Vlasenko et Popkov [11]. Ces deux scientifiques ont observé que l'intensité émise augmentait considérablement en utilisant du sulfure de zinc dopé au manganèse sous forme de couche mince. Cela marqua l'avènement des couches minces par rapport aux poudres. Les TFEL (Thin Film Electroluminescent Device) venaient d'être créés. Cependant ces dispositifs étaient encore trop peu fiables pour une potentielle commercialisation en raison d'une durée de vie encore faible (environ 1000 heures). Les couches, de part leur faible épaisseur, ne résistaient pas dans le temps à l'application d'un champ électrique.

4) Avènement des couches isolantes et industrialisation

En 1967 Russ et Kennedy eurent l'idée d'utiliser des couches isolantes au dessus et en dessous de la couche active pour améliorer leur durée de vie [12]. Comme nous le décrirons plus tard l'utilisation de ces couches isolantes a permis une augmentation considérable de la durée de vie de la couche luminescente (une dizaine de milliers d'heures).

C'est au début des années 70 que la société Sigmatron montra que de tels dispositifs pouvaient être utilisés comme support d'affichage [13]. En 1974 Toshio Inoguchi de la société Sharp développa un afficheur fonctionnant avec du courant alternatif basé sur ces principes. La couche active était composée d'un sulfure de zinc dopé avec du manganèse tandis que des couches d'oxyde d'yttrium étaient utilisées comme isolant de part et d'autre. En 1978 un téléviseur monochrome basé sur ces travaux a été commercialisé par Sharp [14].

En 1985 Sharp commercialisa des ordinateurs portables utilisant des écrans électroluminescents à base de sulfure de zinc dopé avec du manganèse. Ces dispositifs donnaient une couleur ambrée (jaune-orange) qui était très brillante et très agréable à l'œil. La Figure 4 représente une photo d'un de ces dispositifs.



Figure 4 : Premier ordinateur portable commercialisé avec un écran électroluminescent

Suite à cet engouement sur les afficheurs électroluminescents la recherche continua afin d'améliorer ces dispositifs. Mais contrairement aux écrans à cristaux liquides ces dispositifs électroluminescents n'étaient capables, jusqu'en 1981, d'afficher qu'une seule couleur rouge, verte ou jaune. Ce n'est qu'en 1993 qu'un matériau luminescent bleu fut découvert.

5) La couleur dans les afficheurs électroluminescents

Afin de résister à la concurrence des écrans à cristaux liquides, la possibilité d'avoir des couleurs dans un afficheur électroluminescent était indispensable. En 1981, Okamoto montra que des sulfures de zinc dopés avec des terres rares pouvaient être utilisés dans des TFEL [15]. En particulier, en 1984, William Barrow de la société Planar a montré la possibilité d'obtenir une émission bleue-verte à partir de sulfure de strontium dopé avec du cérium. Puis en 1994 cette société a annoncé l'élaboration d'un phosphore blanc (SrS:Ce/ZnS : Mn). Ce phosphore, déposé par épitaxie, avait une intensité lumineuse et une stabilité suffisantes pour être utilisé dans des afficheurs électroluminescents. L'idée était d'utiliser la lumière blanche en combinaison avec des filtres colorés pour produire un écran couleur.

GENERALITES ET CONTEXTE DE L'ETUDE

C'est le principe des écrans à cristaux liquides mais l'avantage d'appliquer cette technique aux écrans électroluminescents et que ces derniers ne nécessitent pas de rétroéclairage. L'inconvénient de ce dernier dispositif était la difficulté et le coût de la technique de dépôt par épitaxie. Suite à cela les études se sont tournées vers la réalisation d'un dispositif trichromatique. C'est ainsi que sont apparus les AMEL (Active Matrix Electroluminescent Device).

6) Les AMEL (Active Matrix Electroluminescent Device)

Les AMEL sont composés d'une couche de luminophore entourée de deux couches isolantes, le tout placé entre une électrode conductrice transparente d'un coté (ITO) et une électrode conductrice métallique de l'autre. L'utilisation de trois phosphores émettant les trois couleurs RGB permet de reproduire l'ensemble des couleurs voulues. La Figure 5 représente un schéma de principe d'une AMEL.

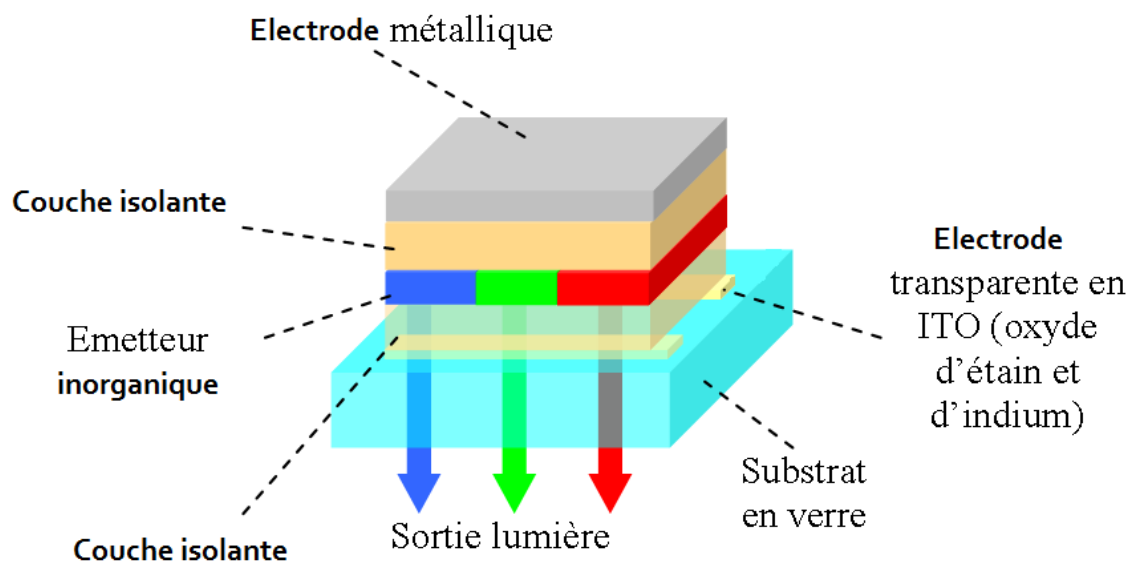


Figure 5 : Schéma de principe d'une AMEL

Cette technique est toujours celle utilisée au jour d'aujourd'hui. Cependant les AMELS nécessitent encore de fortes tensions d'allumage (une centaine de volt). De nombreuses recherches ont actuellement pour objectif de réduire cette tension d'allumage,

afin de réduire leur consommation, tout en conservant une bonne intensité lumineuse émise.

B. Etat actuel de l'électroluminescence dans l'industrie

Des surfaces électroluminescentes à base de luminophore sont fréquemment utilisées comme rétro éclairage pour les affichages à cristaux liquides. Ils fournissent de manière simple un éclairage des informations avec une consommation relativement faible d'énergie électrique. Cela les rend avantageuses pour les dispositifs à batteries comme les radiomessageries, les montres et les thermostats contrôlés par ordinateurs. Leurs lueurs verte-cyan sont souvent perceptibles dans un environnement technologique. Cependant, leur utilisation requiert une tension appliquée relativement élevée (± 200 V). Pour des dispositifs à batteries, cette tension doit être générée par un circuit convertisseur interne. Ce convertisseur produit souvent un bruit audible lorsque le rétroéclairage est activé. Pour les dispositifs branchés directement sur le courant secteur, cette tension peut être obtenue directement à partir de la ligne électrique. Les veilleuses électroluminescentes fonctionnent de cette manière.

Par ailleurs, les dispositifs électroluminescents sont de faibles consommateurs d'énergie comparés aux éclairages fluorescents, et ont un large panel d'applications, comme les panneaux d'avertissement et les signaux de sécurité. En raison de la faible épaisseur (environ 1 mm) pouvant être atteinte par les panneaux électroluminescents, ils peuvent être utilisés en décoration sur des objets de tous les jours, y compris les vêtements ou des accessoires comme les sacs ou les cordes d'écouteurs.

Il est donc très intéressant d'étudier ces dispositifs afin d'arriver à mieux maîtriser leurs propriétés et donc d'arriver à obtenir des dispositifs plus efficaces et moins coûteux.

Nous allons maintenant voir le principe de fonctionnement des différents dispositifs électroluminescents.

III. Principe de fonctionnement des dispositifs électroluminescents

Il est très important de bien comprendre la différence de fonctionnement des différents dispositifs électroluminescents. Nous allons expliquer dans cette partie le fonctionnement des diodes électroluminescentes d'une part et des cellules électroluminescentes à fort champ d'autre part.

A. Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes (DEL)

Il existe deux types de diodes électroluminescentes (DEL). Les diodes électroluminescentes inorganiques ont été les seules présentes sur le marché jusqu'en 1997, date à laquelle la première OLED (Organic Light-Emitting Diode) a été commercialisée. Comme leur nom l'indique, la première est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur inorganique et la deuxième quant à elle est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur organique.

1) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes inorganiques

La technologie des diodes électroluminescentes est relativement récente et évolue régulièrement, que ce soit du point de vue de l'efficacité lumineuse que du flux lumineux produit. Les LED trouvent aujourd'hui diverses applications majeures : la visualisation d'informations (feux de signalisation tricolores, écrans de communications,...), la transmission d'informations (télécommandes de chaînes hifi, de téléviseurs, télécommunications par fibre optique,...), l'éclairage (feux arrières de voitures, lampes torches ou de bureaux, rames de métros ou voitures de TGV,...). Leur robustesse, leur faible consommation et leur longue durée de vie leur confèrent un attrait indéniable.

Une diode électroluminescente classique fonctionne sur le principe d'une jonction pn. Cette jonction est en fait un semi-conducteur ayant deux régions de conductivité différente : une de type p (constituée essentiellement de charges positives : les trous) et une autre de type n (constituée essentiellement de charges négatives : les électrons), ainsi qu'une région de recombinaison à la jonction des deux. Sous l'effet d'une différence de potentiel de quelques volts, les électrons se recombinent avec les trous dans la région de

recombinaison. Cela engendre un faisceau lumineux, dont la nature dépend des caractéristiques des matériaux constituant la jonction. La Figure 6 représente le schéma de fonctionnement d'une DEL.

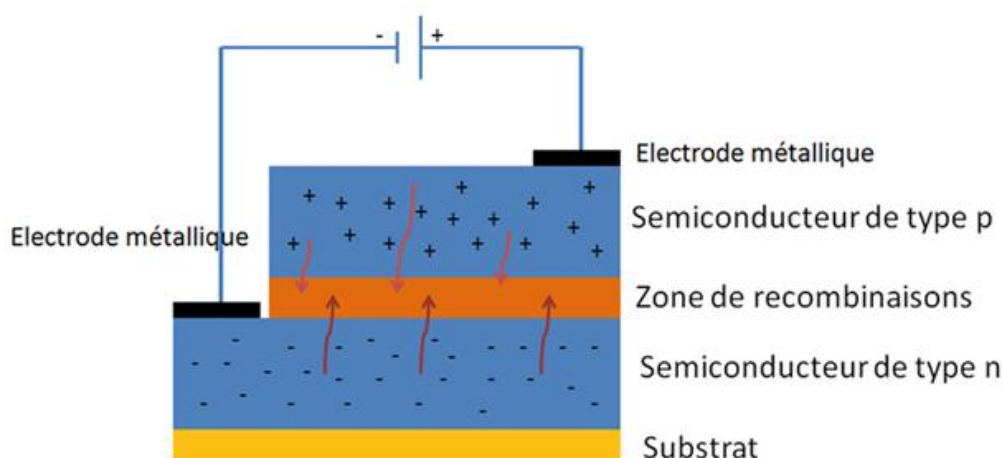


Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'une DEL

2) Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques

Le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques est le même que celui des diodes électroluminescentes inorganiques. La structure de base d'une diode électroluminescente organique est formée d'une fine couche (de l'ordre de quelques dizaines de nm) de molécule émissive, appelée EML, prise en sandwich entre une anode et une cathode. Le schéma d'une OLED et sa structure de bandes sont représentés sur la Figure 7.

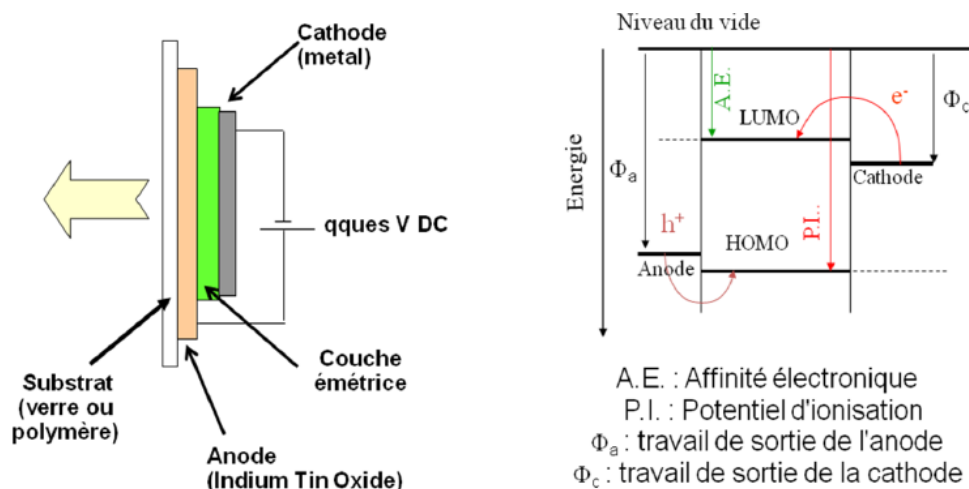


Figure 7 : Structure et schéma de bande d'une OLED

Sous l'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes, des trous/électrons seront injectés à partir de l'anode/cathode. Cela se traduit par l'oxydation/la réduction de la molécule organique. Ensuite, l'augmentation de la tension appliquée aux bornes du dispositif va accroître le champ électrique. Les espèces chargées vont alors migrer dans la couche émissive organique jusqu'à ce qu'elles se rencontrent et forment un exciton. L'annihilation de cet exciton peut se faire de façon non radiative (vibration), ou radiative en créant un photon. L'énergie de ce photon ($h\nu$) sera directement liée au gap électronique de la molécule organique choisie. Les OLED sont basés sur des macromolécules organiques conjuguées c'est à dire dont les électrons π sont délocalisés sur une partie ou sur la totalité de la molécule [16]. Cette délocalisation des électrons π permet aux macromolécules conjuguées de conduire l'électricité. Les recherches actuelles sur les OLED sont encore généralement basées sur les polymères conjugués [17,18].

3) Inconvénients des DELs

Les diodes électroluminescentes, comme on a pu le voir, sont utilisées dans de nombreux domaines. Cependant, ces dispositifs possèdent quelques inconvénients :

- leur rendement lumineux est assez faible (50 lm/W en moyenne)
- leur prix d'achat est deux à quatre fois plus élevé que celui des systèmes d'éclairage actuels à luminosité égale [19]
- leur éclairage est directionnel
- la LED étant un semi-conducteur, elle est affectée par la température : plus elle chauffe, plus sa tension directe de jonction décroît, et son rendement lumineux se dégrade. Cela pose des problèmes de fiabilité si une mise en œuvre thermique adéquate n'est pas réalisée
- la durée de vie des OLED est encore limitée car ces systèmes vieillissent sous l'action de l'humidité et des UV

Nous allons maintenant voir le principe de fonctionnement des cellules électroluminescentes à fort champ, à base de luminophores.

B. Les cellules électroluminescentes inorganiques à fort champ

Les cellules électroluminescentes inorganiques à fort champ génèrent de la lumière par application d'une tension alternative. La Figure 8 représente une cellule électroluminescente.

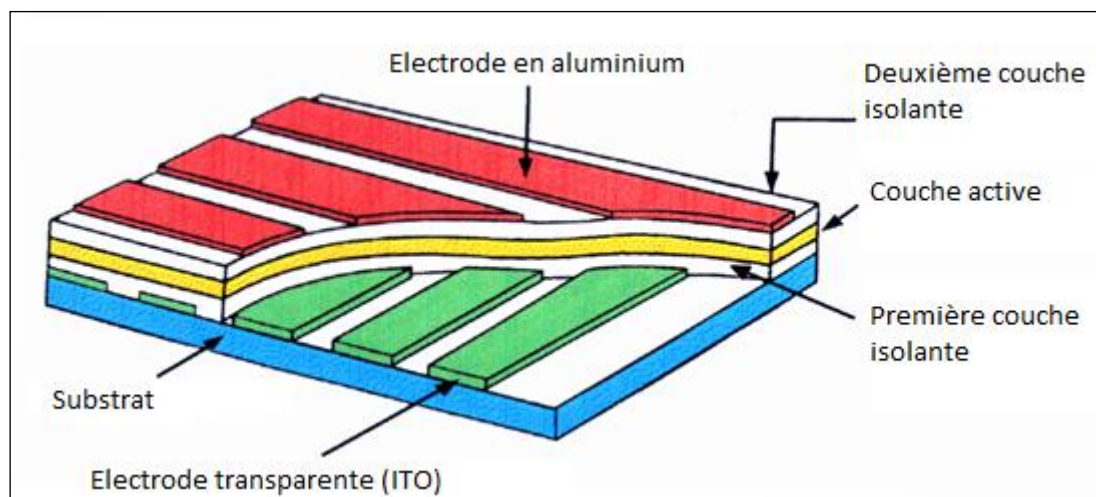
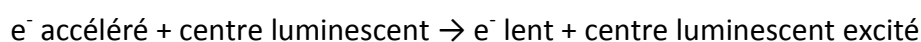


Figure 8 : Schéma de structure d'une cellule électroluminescente inorganique

Comme, il a été expliqué précédemment on voit que la cellule est composée d'une couche active entourée par deux couches isolantes, le tout entouré par deux couches conductrices.

1) Principe de fonctionnement des cellules électroluminescentes à fort champ

Destriau fut le premier à tenter d'expliquer l'électroluminescence. L'effet Destriau s'interprète [20,21] en admettant que les électrons de la bande de conduction, accélérés par le champ électrique dans le luminophore, acquièrent une énergie leur permettant, par choc sur un centre luminescent, d'exciter celui-ci :



Ce centre excité peut alors émettre de la lumière. La Figure 9 ci-dessous montre le fonctionnement plus détaillé d'une cellule à base de $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$.

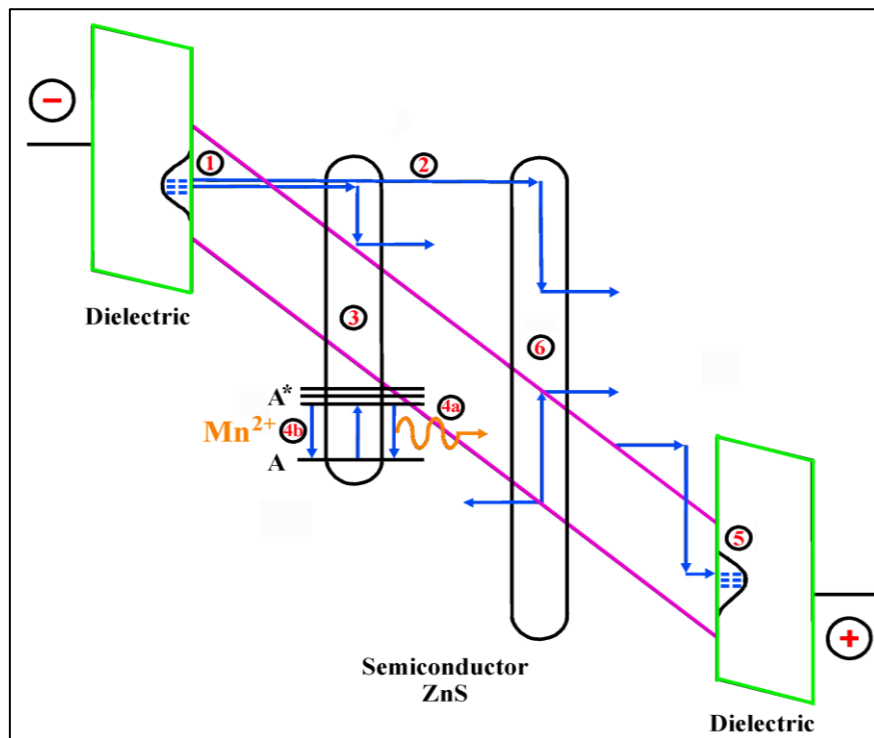


Figure 9 : Schéma d'une cellule électroluminescente avec $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ comme couche active

Les différents processus physiques mis en jeu dans la Figure 9 sont décrits ci-dessous :

1. Émission d'électrons par effet tunnel à partir de l'interface isolant-semiconducteur.
2. Accélérations des électrons dans la couche de ZnS.
3. Excitation par impact des ions Mn^{2+} par des électrons suffisamment énergétiques.
4. Désexcitation radiative ou non radiative des centres excités $(\text{Mn}^{2+})^*$.
5. Piégeage des électrons à l'interface opposée isolant – semiconducteur.
6. Multiplication d'électrons par ionisation du ZnS

Nous allons voir dans le paragraphe suivant l'intérêt de chaque couche et leurs spécificités nécessaires au bon fonctionnement des cellules électroluminescentes à fort champ.

2) Rôles des différentes couches

Dans une cellule EL, chaque couche a un rôle bien précis. La couche active a un rôle très important, puisque c'est elle qui permettra de générer de la lumière sous effet d'un champ électrique. Les couches isolantes quant à elles permettent de restreindre la quantité

d'électrons traversant la couche active afin d'éviter le claquage de celle-ci. Les couches conductrices permettent l'application d'un champ élevé.

Cependant pour chacune de ces couches, les contraintes sont les suivantes :

a) Contraintes optiques

Concernant la couche active :

- elle doit être transparente à une émission dans le domaine visible (largeur de la bande interdite > 3 eV)
- la section efficace d'excitation par impact doit être importante
- la couche doit être stable en présence d'un champ électrique de l'ordre de 10^6 V.cm^{-1}

Il faut aussi noter que seules les émissions correspondant à des transitions internes à un ion seront efficaces. Les ions à considérer doivent être du type ions métalliques d, Ln^{2+} et Ln^{3+} (Ln = lanthanides). Il faut aussi que le spectre d'émission, les coordonnées chromatiques et le temps de déclin de l'émission soient compatibles avec la visualisation trichrome.

De manière évidente il faut aussi préciser que les couches isolantes doivent être aussi transparentes afin de permettre le passage de la lumière. En ce qui concerne les couches conductrices, l'une d'elles au moins doit être transparente pour les mêmes raisons. De manière générale on utilise l'ITO (Indium Tin Oxyde), c'est un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2) dans la proportion massique de 90% pour le premier et de 10% pour le deuxième. La caractéristique principale de ce composé est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique. Ces propriétés ont fait de ce composé un élément incontournable dans la fabrication d'écrans à cristaux liquides, des écrans plats, des encres électroniques, des OLEDs, des cellules photovoltaïques, des dépôts antistatiques... [22].

b) Contraintes électriques

Pour que la cellule émette de la lumière, il faut qu'un grand nombre d'électrons soit transporté à travers le semiconducteur et soit accéléré par un champ électrique de l'ordre

de 1 à 2 MV.cm⁻¹ jusqu'à des énergies optiques de 2 à 3 eV afin d'exciter par impact les centres luminescents. Pour cela, il est nécessaire que les couches isolantes aient une grande constante diélectrique et un fort champ de claquage. Il faut qu'elles aient une constante diélectrique la plus grande possible afin de maximiser le champ dans le luminophore et une épaisseur minimale pour limiter la chute de tension. Il faut également qu'elles puissent supporter un champ électrique de 1 MV.cm⁻¹ sans claquage et il faut qu'elles soient très bonnes isolantes pour $E < 1 \text{ MV.cm}^{-1}$.

c) Contraintes de mise en forme

Si le dépôt des différents compartiments sous forme de couche mince est nécessaire, il est également important que le dopage en centres émetteurs soit le plus uniforme possible dans l'épaisseur de la couche active et qu'il y ait une bonne adhérence entre les différentes couches déposées. D'une manière générale, la qualité de la couche mince sera déterminante pour :

- les processus radiatifs
- la compétition entre désexcitation radiative/non-radiative
- les processus de transport et d'accélération des électrons

Malgré toutes ces contraintes, les cellules électroluminescentes à fort champ possèdent de nombreux avantages.

3) Avantages des cellules électroluminescentes à fort champ

Les dispositifs électroluminescents à films minces ont été intensément étudiés car ils offrent de nombreuses caractéristiques très attractives comme une forte luminance et une haute résolution, mais aussi la possibilité d'être utilisés dans les afficheurs multi-couleurs à écran plat. La stabilité et la fiabilité de ces circuits dépendent de la qualité des matériaux diélectriques employés. En plus des bonnes caractéristiques électriques (champ électrique élevé, faible densité de défauts), les propriétés physiques et optiques doivent être optimisées (adhésion du matériau sur le substrat, contrainte dans les films, densité de défaut, stabilité chimique et mécanique). Le matériau émetteur le plus couramment employé est le sulfure de zinc (ZnS) dopé au manganèse (Mn), et placé entre deux isolants

(en général de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)). Cependant, une forte tension d'allumage est nécessaire (± 200 V). L'emploi de nouveaux luminophores et de films à forte constante diélectrique pourrait permettre de réduire cette tension.

PARTIE 2 : LE LUMINOPHORE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

I. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Depuis une quinzaine d'années, le LMI s'intéresse aux propriétés de fluorescence de l'ion Pr^{3+} inséré dans des réseaux comportant des groupements complexes $[\text{M}^{n+} \text{O}_i]^{(n-2i)}$, dans lesquels M^{n+} est un métal de transition de configuration électronique d^0 (titanates, vanadates ...). Dans la plupart de ces systèmes, l'ion Pr^{3+} présente des propriétés de fluorescence tout à fait atypiques. Cet ion, de configuration électronique $[\text{Xe}]^{54} 4f^2$ présente, dans son diagramme d'énergie (Figure 10) deux niveaux émetteurs dans le domaine visible, les niveaux $^3\text{P}_0$ et $^1\text{D}_2$.

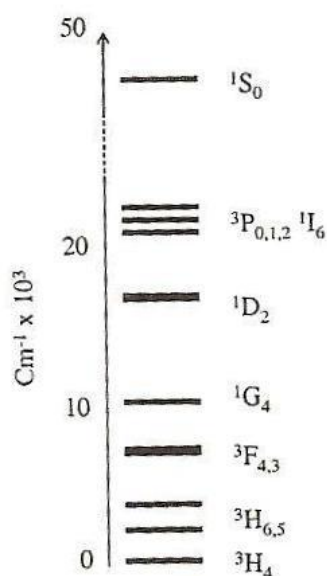


Figure 10 : Niveaux d'énergie de l'ion praseodyme trivalent CaTiO_3

L'émission à partir des niveaux $^3\text{P}_0$ est, en règle générale, celle qui domine dans les spectres, de sorte que l'ion Pr^{3+} est connu pour émettre une lumière relativement intense dans la région du bleu-vert ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$), puis d'intensité moindre dans les domaines vert ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$) et rouge ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$). L'émission depuis le niveau $^1\text{D}_2$ vient souvent renforcer ce spectre dans le domaine du rouge (transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), mais sa contribution demeure en général marginale. Un exemple du spectre d'émission caractéristique de l'ion Pr^{3+} est représenté sur Figure 11 lorsque celui-ci est inséré dans la pérovskite CaZrO_3 .

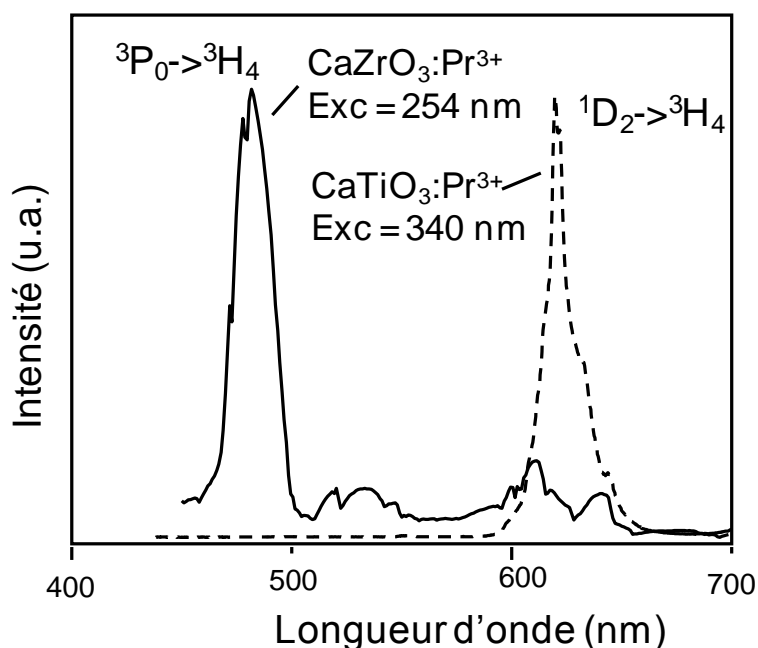


Figure 11 : Spectre d'émission caractéristique de $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation continue à 254 nm à 300 K (en pointillé spectre d'émission de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation continue à 340 nm à 300 K)

CaTiO_3 est isotype à CaZrO_3 , avec des paramètres structuraux voisins (groupe d'espace identique, symétrie ponctuelle identique pour les ions Ca^{2+}) [23].

En dépit de ces similitudes structurales, l'ion Pr^{3+} inséré dans CaTiO_3 émet uniquement dans le domaine rouge depuis le niveau $^1\text{D}_2$ (transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), sous excitation dans le proche UV (Figure 11). Ce type de comportement, que l'on retrouve dans d'autres titanates ($\text{La}_2\text{TiO}_5:\text{Pr}^{3+}$, MgTiO_3 , NaYTiO_4), dans les vanadates, les niobates, les tungstates et dans une moindre mesure les tantalates, a été expliqué dans le cadre d'un modèle faisant intervenir un état de transfert de charge par intervalence (modèle IVCT).

II. Le modèle IVCT

Cet état de transfert de charge traduit l'existence d'une configuration excitée de caractère $[\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{(n-1)+}]$ de faible énergie qui interagit avec le diagramme de la configuration $[\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{n+}]$ en introduisant des chemins de relaxation non radiative très efficaces. Le diagramme de courbes de configuration représentant schématiquement cette situation est représenté sur la Figure 12.

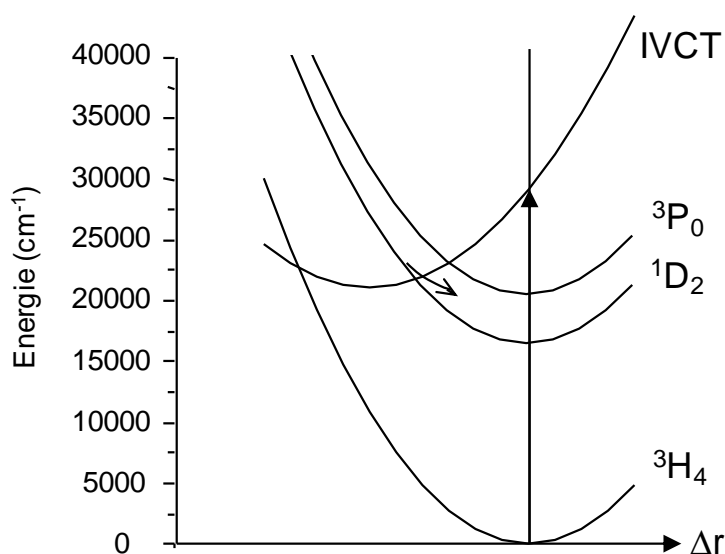


Figure 12 : Représentation schématique de la désexcitation non radiative dans le niveau 1D_2 de l'ion Pr^{3+} après excitation dans la bande de transfert de charge par intervalence

Dans le cas où l'état de transfert de charges est proche en énergie des niveaux 3P_J ($J = 0, 1, 2$), 1I_6 , l'excitation d'un électron dans la bande de transfert de charge peut conduire à une relaxation non radiative dans l'état 1D_2 , en court-circuitant totalement l'état 3P_0 ce que représente la Figure 12). De même, l'excitation directe d'un électron dans les niveaux 3P_J ($J = 0, 1, 2$), 1I_6 peut conduire à une relaxation non radiative vers le niveau 1D_2 au travers de la bande de transfert de charge [24].

La Figure 12 montre clairement que l'efficacité de l'extinction de la luminescence depuis le niveau 3P_0 est directement corrélée à la position en énergie de l'état de transfert de charge par intervalence. Un état localisé à énergie plus élevée provoque une extinction moindre du niveau 3P_0 et une relaxation non radiative $^3P_0 - ^1D_2$ moins efficace, ce qui se traduit sur un spectre d'émission par une augmentation de la contribution issue du niveau 3P_0 au détriment de celle issue du niveau 1D_2 . La Figure 13 montre, dans le cas de $CaTiO_3:Pr^{3+}$, qu'à l'état de transfert de charge par intervalence est associé une bande d'excitation localisée à énergie plus faible que la transition d'excitation fondamentale du réseau (transitions au sein des groupements titanates (TiO_6^{8-})).

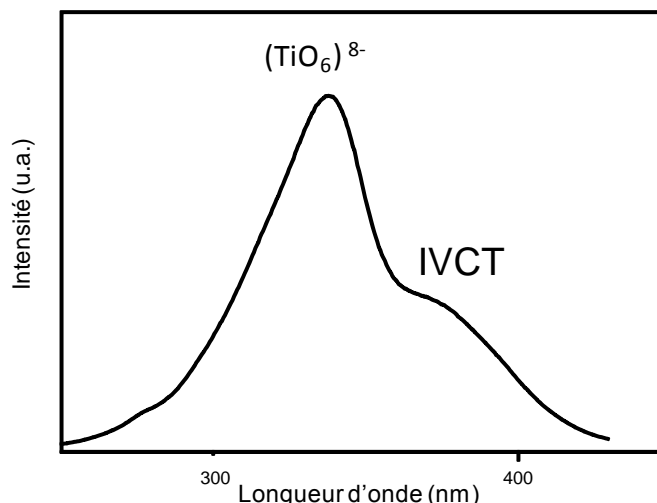


Figure 13 : Spectre d'excitation de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ pour une émission à 612 nm à 300K

Un modèle empirique a été proposé ces dernières années pour prévoir la position en énergie de ces bandes IVCT dans les matrices comportant des groupements complexes $[\text{M}^{n+}\text{O}_i]^{(n-2i)}$.

Ce modèle met en relation l'énergie de la transition IVCT ($\text{Pr}^{3+}/\text{M}^{n+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{M}^{(n-1)+}$), l'électronégativité optique $\chi_{\text{opt}}(\text{M}^{n+})$ du métal de transition et la distance la plus courte ($d(\text{Pr}^{3+}-\text{M}^{n+})$) séparant l'ion Pr^{3+} du dit métal. Ce modèle est représenté sur la Figure 14 [25].

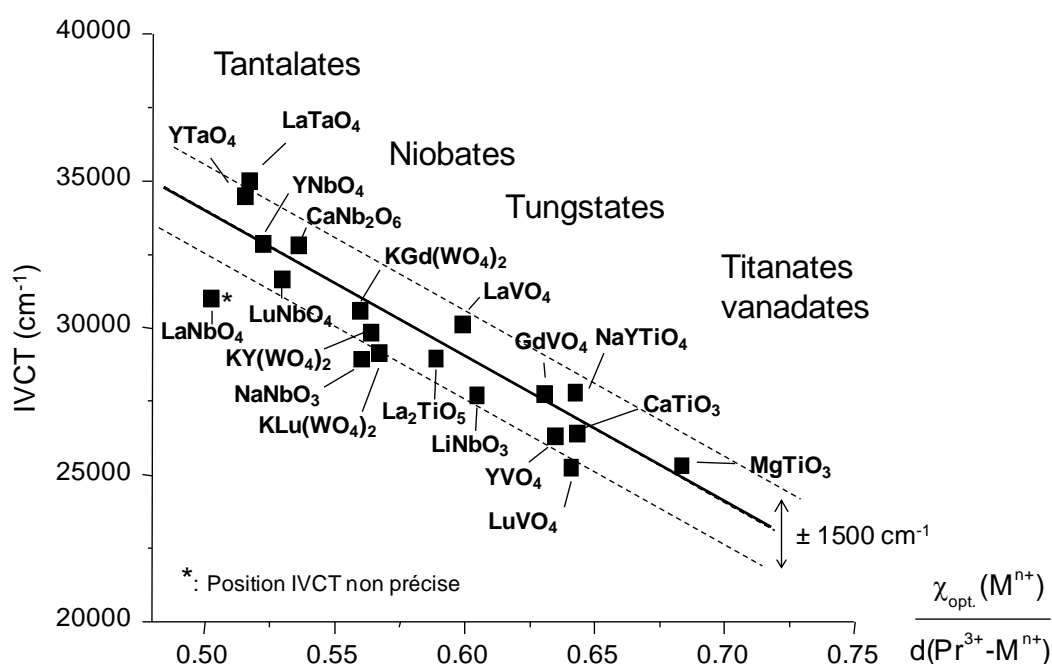


Figure 14 : Positionnement de la bande IVCT pour différentes matrices d'accueil de l'ion Pr^{3+}

Dans un intervalle de précision de $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$, la variation linéaire obtenue obéit à l'équation empirique suivante :

$$IVCT(Pr^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 58800 - 49800 \frac{x_{opt}(M^{n+})}{d(Pr^{3+} - M^{n+})}$$

Équation 1

III. La pérovskite CaTiO_3

Le titanate de calcium fait partie de la famille des pérovskites. Cette vaste famille regroupe des structures de formule générale ABO_3 où A et B sont des cations au degré d'oxydation respectifs (+2) et (+4). Dans le cas idéal, ces matériaux cristallisent dans un système cubique représenté schématiquement sur la Figure 15.

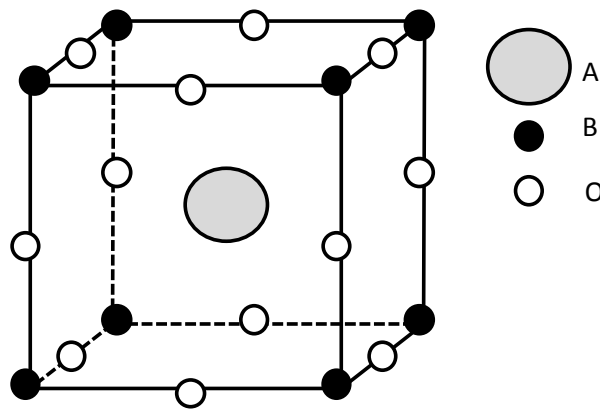


Figure 15 : Géométrie de la structure ABO_3 type pérovskite

Dans cette structure, le centre des cubes est occupé par les cations A (Ca^{2+} dans le cas de CaTiO_3), les sommets par les cations B (Ti^{4+}) et le milieu des arêtes par les anions oxygènes. Cela donne un motif ABO_3 par maille. La coordination du cation A est de 12 oxygènes. Le paramètre de maille « a » peut prendre deux valeurs selon qu'on se rapporte aux tangentes entre cations A ou B et les O^{2-} . On gardera la valeur la plus grande évidemment car c'est elle qui va conditionner la cohésion de la structure.

Les deux possibilités donnent donc :

- $a = (r_{\text{O}^{2-}} + r_A) \times \sqrt{2}$
- $a = (r_{\text{O}^{2-}} + r_B) \times 2$

Il existe quatre déformations classées en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt (t) [26].

$$t = \frac{(r_{O^{2-}} + r_B) * \sqrt{2}}{(r_{O^{2-}} + r_A) * 2}$$

Équation 2

- pour $t < 0.9$: la déformation sera orthorhombique (ex : PbTiO_3 et GdFeO_3)
- pour $t \approx 0.90 - 0.95$: déformation quadratique (ex : RbTaO_3 , KNbO_3)
- pour $t \approx 0.95 - 1.00$: structure cubique (ex : BaZrO_3 , LaMnO_3)
- pour $t > 1.00$: déformation hexagonale (ex : BaTiO_3)

Dans le cas de CaTiO_3 , à température ambiante, la déformation est du type orthorhombique et les paramètres de maille sont les suivants : $a = 5.447 \text{ \AA}$; $b = 7.654 \text{ \AA}$ et $c = 5.388 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace conventionnel est : P_{nma} [23]. Une représentation de la structure est donnée sur la Figure 16.

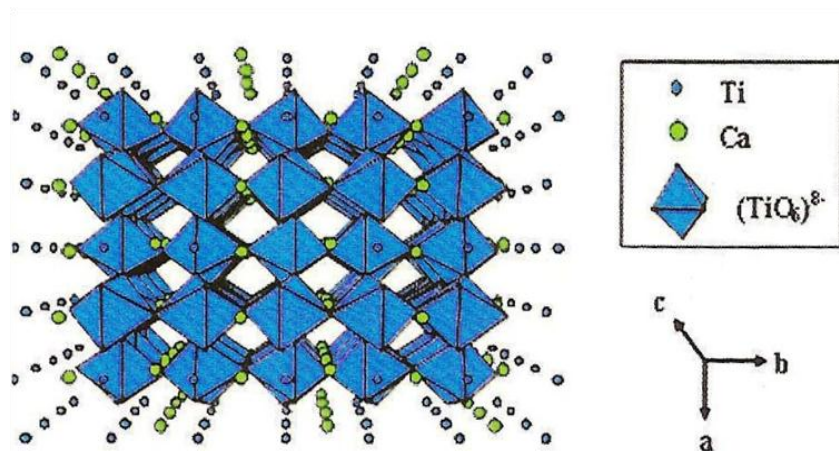


Figure 16 : Projection de la structure orthorhombique de CaTiO_3 sur le plan (001) [23]

Dans cette structure, la distorsion orthorhombique engendre une légère déformation des octaèdres TiO_6 qui subissent une rotation par rapport à leur position dans la structure pérovskite idéale. Cette rotation entraîne un changement d'environnement des ions calcium Ca^{2+} qui passent d'une coordinence 12 à (8+4) et donnent des sites non centrosymétriques avec une symétrie ponctuelle C_s . Les huit premiers oxygènes se situent à une distance comprise entre 2.359 et 2.663 \AA . Les quatre suivants se trouvent à des distances supérieures

à 3 Å ($3.035 \text{ Å} < d_{\text{Ca-O}} < 3.236 \text{ Å}$ [23]). Quant aux ions Ti^{4+} , on en dénombre 8 dans l'environnement de Ca^{2+} situés à des distances variant de 3.166 à 3.487 Å [27].

La valeur du gap optique dans CaTiO_3 a été estimée à 3.57 eV [28]. Le haut de la bande de valence est principalement composé par les orbitales 2p de l'oxygène et le bas la bande de conduction est principalement constituée des orbitales 3d du titane avec une faible contribution des orbitales 2p anti-liantes de l'oxygène [29]. Une contribution des orbitales 4s du calcium et du titane dans la structure de la bande de conduction est attendue à plus haute énergie.

IV. Conclusion

Ainsi qu'il a été démontré par Takashima et collaborateurs [6], le titanate $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ est potentiellement attractif pour une utilisation comme couche active électroluminescente.

En dehors d'une émission rouge saturée dotée de coordonnées chromatiques proches de celle du rouge idéal (Figure 17), le réseau CaTiO_3 est un diélectrique bien connu, caractérisé par une constante diélectrique de l'ordre de 100 à température ambiante et à l'état massif, ce qui permet d'envisager la réalisation de systèmes susceptibles d'être allumés sous de faibles tensions [30,31].

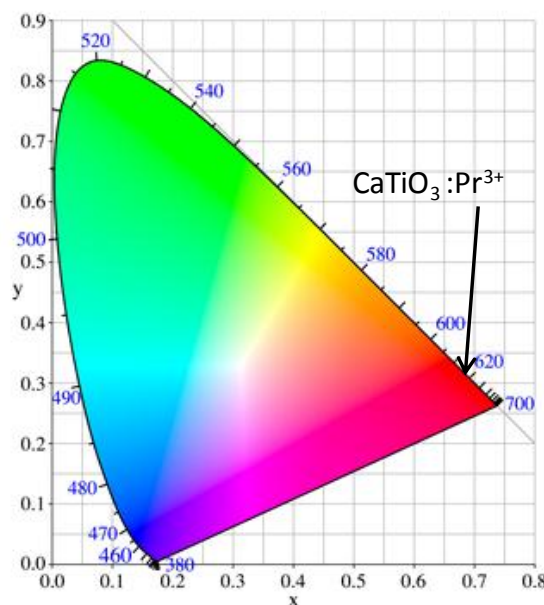


Figure 17 : Diagramme CIE et emplacement de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

PARTIE 3 : LES TECHNIQUES DE DEPOTS

I. Techniques de réalisations de couches minces

A. Généralités sur les traitements de surface

Les traitements de surface sont d'une manière générale des techniques dont la découverte s'est étalée dans le temps, de la plus ancienne (dorure de l'Antiquité) à la plus récente (dépôts sous vide du XX^e siècle).

A toutes les époques, les traitements de surface ont donné à des objets un aspect visuel agréable tout en augmentant leur résistance à la corrosion, les conservant ainsi intacts sur de longues périodes. Traiter une surface consiste à en modifier la seule partie superficielle sans toucher à la matière de base. Ainsi un objet traité aura des propriétés de surface, chimiques, mécaniques, électriques, optiques, magnétiques, tribologiques... différentes de la matière de base dont il est issu.

Plusieurs techniques de revêtements de surfaces existent dont voici les principales caractéristiques :

- la plus connue du grand public est la peinture. L'application de couches de peinture permet de donner à un objet des propriétés anti corrosion ainsi qu'un aspect visuel agréable. Cependant les peintures permettent d'obtenir aujourd'hui bien d'autres propriétés que celles décrites précédemment. On qualifie aussi ces techniques de « dépôts organiques » par opposition aux dépôts métalliques ou céramiques des techniques suivantes.
- une autre technique un peu moins connue du public est la galvanoplastie ou électroplastie. Elle consiste à déposer sur un objet métallique ou non, à l'aide ou sans l'aide d'un courant électrique, une couche plus ou moins épaisse d'un autre métal ou d'un alliage métallique aux propriétés différentes de celles du substrat. C'est par exemple le cas d'une pièce d'acier recouverte de chrome afin d'éviter que l'acier ne rouille rapidement : ou encore le cas d'une tôle qui sera galvanisée (dépôt de zinc) avant son utilisation en construction.

- une autre technique bien moins connue que les précédentes car beaucoup plus récente, est le dépôt sous vide. Il consiste à déposer sur un objet métallique ou non une fine couche d'un autre métal ou d'une céramique aux propriétés souvent exceptionnelles.

La grande famille des dépôts sous vide regroupe plusieurs techniques dont une, assez largement utilisée sur le plan industriel que l'on appelle Pulvérisation Physique en Phase Vapeur ou PVD pour Physical Vapor Deposition.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation et la pulvérisation cathodique sous toutes formes. Pour ces méthodes, la réalisation d'une couche se fait en trois étapes :

- la création des espèces génératrices du dépôt, sous formes d'atomes, de molécules ou de clusters (groupe d'atomes ou de molécules)
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

La pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration remarquable car elle permet d'obtenir par voie sèche (c'est-à-dire sans rejet de déchets) et à basse température ($< 150^{\circ}\text{C}$) tout matériau, métallique ou céramique en le déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur. De plus elle est facilement transposable dans une ligne de production ce qui est important dans un contexte industriel. En faisant varier les conditions d'élaboration telles que la nature de la cible de pulvérisation, la composition et la pression du gaz plasmagène, la puissance de la décharge électrique ou la température du substrat, il est possible de déposer un matériau aux propriétés variées et parfaitement contrôlées. C'est la technique que nous avons utilisée pour cette étude.

B. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est utilisée dans divers domaines industriels, tel que la micro-électronique, l'optique, l'électronique...

C'est au 19ème siècle que Grove puis Plücker montrèrent que lorsqu'on applique une décharge électrique entre deux électrodes placées dans une enceinte à basse pression de gaz inerte, il y a apparition d'une couche mince à l'anode. Cette couche est le constituant présent sur la cathode (l'autre électrode) au début de la pulvérisation. C'est dans un tube de décharge cathodique continue qu'on a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation [32].

Mais ce n'est qu'au cours des quarante dernières années que l'on a étudié ce phénomène et qu'on l'a développé pour produire des couches minces dans l'industrie. Les premiers circuits intégrés ont beaucoup contribué au développement de la pulvérisation cathodique grâce aux excellentes qualités mécaniques des films obtenus.

1) Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation est l'éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide, appelé cible, soumis à un bombardement de particules énergétiques. Les ions incidents communiquent leur énergie aux atomes de la surface du matériau bombardé par un transfert de quantité de mouvement. Les différents phénomènes susceptibles d'apparaître, suite aux collisions ions incidents-surface de la cible, sont représentés sur la Figure 18.

Parmi eux, on peut citer :

- l'éjection d'atomes de la surface bombardée (processus principal)
- la rétrodiffusion d'ions incidents
- l'implantation d'ions incidents (en déplaçant les atomes du réseau de la cible)

D'autres phénomènes comme l'émission de rayons X, de photons ou d'électrons secondaires peuvent aussi se produire.

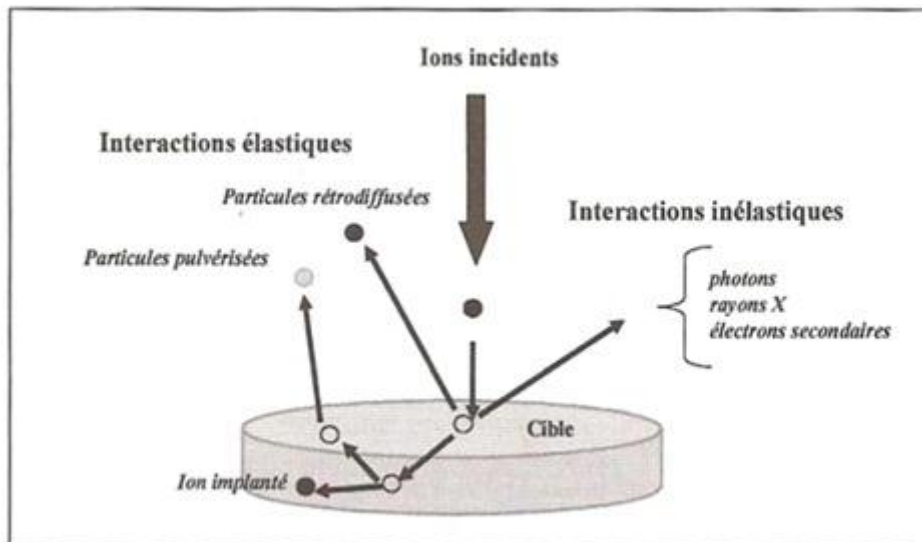


Figure 18 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible

Dans la pratique, une décharge est amorcée entre le matériau à pulvériser polarisé négativement par rapport à la masse et le substrat relié à la masse. La cible joue le rôle de cathode. Le gaz de décharge est généralement de l'argon. Ce gaz ionisé qui contient principalement des atomes neutres Ar, des ions Ar^+ et des électrons est appelé plasma. Le gaz est alors constitué :

- des neutres stables : ce sont des atomes ou molécules qui ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois.
- des électrons : les électrons libres sont le véritable moteur des décharges électriques. A énergie égale, et du fait de leur faible masse, ils se déplacent beaucoup plus vite que les autres espèces. Ils sont attirés par l'anode.
- des ions positifs : ils sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Ils sont attirés par la cible (cathode).
- des fragments moléculaires : en présence d'un ou plusieurs gaz réactifs, un grand nombre de fragments moléculaires peuvent être générés. Ces espèces réagissent soit avec une autre molécule du plasma, soit avec les parois de l'enceinte de pulvérisation.
- des photons : les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des espèces chimiques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont

caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition de la décharge.

La Figure 19 représente le schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

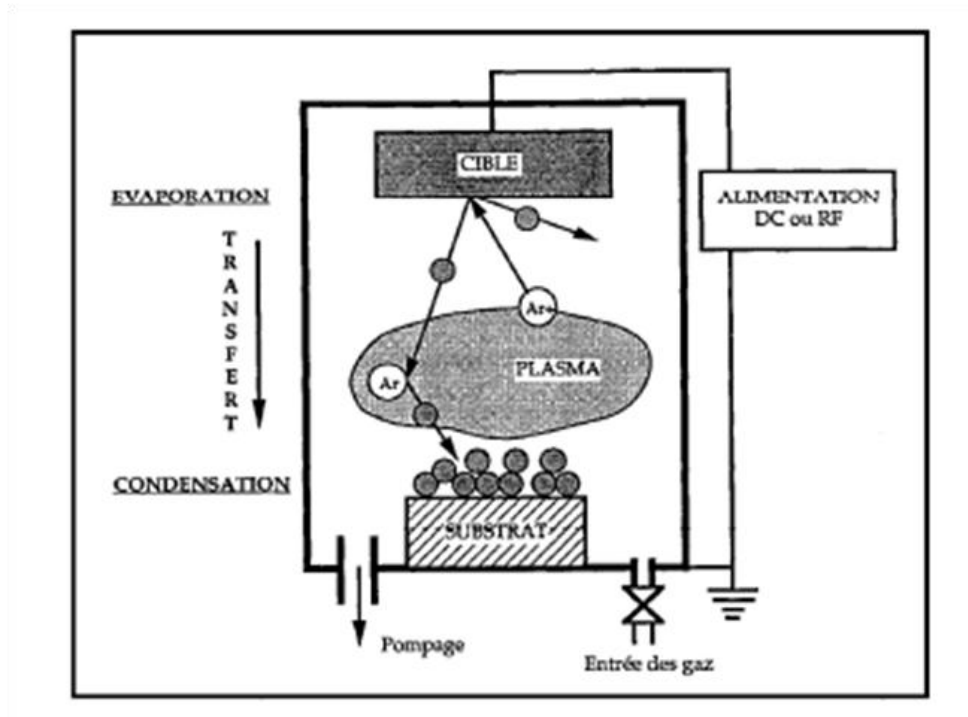


Figure 19 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation est caractérisé par le rendement de pulvérisation S qui est défini comme étant égal au rapport du nombre d'atomes pulvérisés N_p ramené au nombre d'ions incidents N^+ :

$$S = \frac{N_p}{N^+} = \frac{\text{atomes éjectés}}{\text{ions incidents}}$$

Équation 3

Le rendement de pulvérisation dépend principalement des facteurs suivants :

- du gaz utilisé : plus le gaz est lourd, plus il est efficace.
- de l'énergie des ions : elle dépend directement de la tension d'attraction appliquée à la cible. Plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il expulsera d'atomes de la cible

- du matériau bombardé : plus la chaleur de sublimation des atomes de la cible sera faible plus le rendement de pulvérisation sera élevé

Le flux de matière dépendra également de la texture et de l'état de surface du matériau pulvérisé. Les cibles constituées de poudres comprimées ou frittées contiennent en outre une proportion importante de gaz. Ce dernier est libéré au cours de la pulvérisation entraînant ainsi la contamination du gaz de décharge et de ce fait, celle du dépôt en croissance.

a) Pulvérisation cathodique radiofréquence (R.F.)

La pulvérisation cathodique en continu s'applique essentiellement aux métaux. Les matériaux isolants ou diélectriques ne peuvent pratiquement pas être déposés par ce procédé. En effet, les charges positives apportées par les ions et accumulées à la surface de la cible ne peuvent pas être neutralisées. Elles interdisent alors toute pulvérisation.

Si l'on applique une tension radiofréquence (RF), les charges accumulées à la surface d'un isolant peuvent être neutralisées au cours de l'alternance positive de chaque cycle, ce qui permet d'obtenir un effet de pulvérisation sur des matériaux tels que le verre, le Téflon, les oxydes (ferrites spinelles, grenats,...) en conservant au niveau du dépôt une composition et la plupart du temps, une structure voisines de celle du matériau cible.

La fréquence à utiliser doit être comprise entre 1 et 30 MHz. S'agissant de fréquences utilisées en radiocommunication, les seules permises sont 13,56 MHz et ses harmoniques. A ces fréquences, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF. En revanche, les électrons oscillent dans ce champ et sont piégés. Le nombre d'ions créés par chaque électron est nettement plus important qu'en continu, cela permet l'emploi de pressions plus faibles.

Comme les électrons sont plus mobiles que les ions, le nombre d'électrons arrivant sur la cible, pendant une alternance positive, est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant l'alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible, créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'autopolarisation. La valeur

absolue de ce potentiel est très légèrement inférieure à l'amplitude de la tension RF appliquée à la cible.

Le champ continu ainsi créé permet d'accélérer les ions formés dans le plasma. Ces derniers acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes RF comporte toutefois quelques inconvénients. La couche en croissance est notamment soumise à un bombardement intense par les électrons secondaires très énergétiques et les vitesses de dépôt sont relativement faibles.

b) Pulvérisation magnétron

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (Figure 20), un champ magnétique est concentré au voisinage de la cible et orienté, de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires émis sous l'effet de l'impact des ions sont piégés devant la cible et augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à pulvériser. Il en résulte une diminution considérable du bombardement électronique du substrat, donc de son échauffement. Cela permet d'augmenter la vitesse de dépôt, mais aussi, de maintenir la décharge à de faibles pressions et ainsi d'obtenir des dépôts de plus grande pureté.

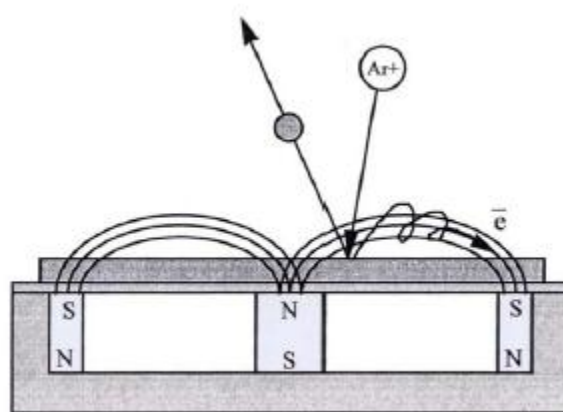


Figure 20 : Schéma de principe de la pulvérisation magnétron

c) Pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif dans la chambre de pulvérisation. Ce gaz réactif dépendra bien évidemment du matériau que l'on désire déposer à partir du matériau cible utilisé. Par exemple, on utilise N_2 et NH_3 pour déposer des nitrures, O_2 pour des oxydes et des mélanges O_2/N_2 pour des oxynitrures. Les électrons du plasma jouent un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz. Nous ne discuterons pas plus de cette technique ici puisque nous ne l'utiliserons pas, mais il est intéressant de savoir qu'elle existe.

2) Croissance d'une couche mince

a) Formation de la couche

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance qui peuvent être décomposés selon les étapes suivantes :

- la formation d'amas : les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms faiblement liés [33]. Les adatoms diffusent sur la surface jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées, créant ainsi des amas (clusters)
- La nucléation : ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. Le seuil de nucléation a alors été franchi.
- La saturation : les îlots continuent à croître en nombre et en taille jusqu'à ce que l'on atteigne une densité maximale de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat, par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement, par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- La coalescence : les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple, grâce à l'élévation de la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, on peut observer, pendant cette étape, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots continuent alors à croître perpendiculairement à la surface du substrat, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu, à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôt mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique R.F. dépend de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation séparée, ou conjointe, de ces deux paramètres aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser le développement des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mènera alors à des grains de plus faibles diamètres (Figure 21).

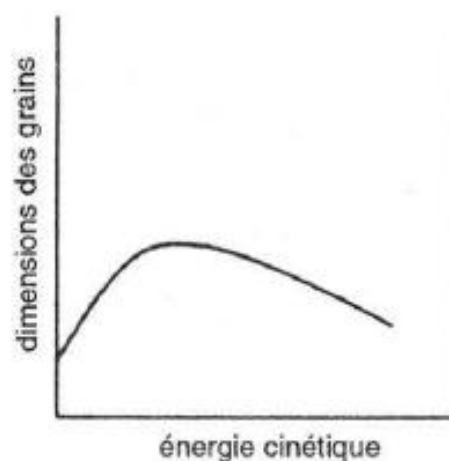


Figure 21 : Variations de la taille des grains en fonction de l'énergie cinétique des particules incidentes

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétrodiffusés, électrons secondaires...). Ainsi, le mode

de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat. Ils sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat. Grâce au contrôle des paramètres de dépôt, la pulvérisation cathodique offre la possibilité de moduler le mode de croissance du film et donc sa microstructure.

b) Microstructure de la couche

Une première description de la morphologie des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique a été présentée par Movchan et al. [34]. Elle permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. En effet, en fonction du rapport T/T_f (où T et T_f sont respectivement les températures du substrat et de fusion du matériau déposé). On distingue principalement quatre zones (Figure 22):

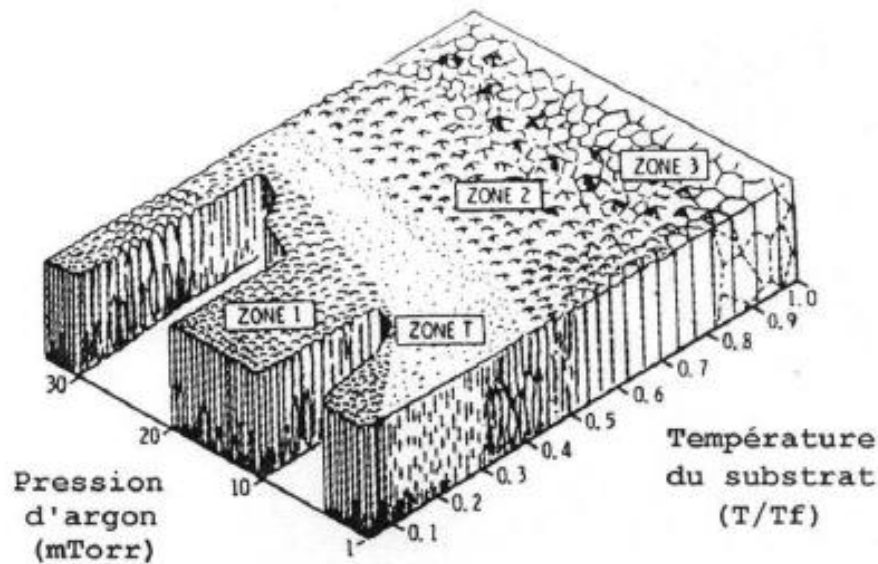


Figure 22 : Modèle de structure de zone proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton

La "zone 1" est définie pour de faibles valeurs de T/T_f . La mobilité des adatoms est alors restreinte. Les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement à la normale au plan du substrat. Il en résulte une structure colonnaire.

Les colonnes sont séparées par des espaces vides, dus aux effets d'ombrage, ce qui conduit à une structure rugueuse et peu dense.

Aux fortes pressions de dépôt, l'argon adsorbé limite la diffusion de surface, ce qui permet de conserver cette structure pour de fortes valeurs de T/T_f . Inversement, aux basses pressions, les particules incidentes sont très énergétiques. De ce fait, la mobilité des adatoms croît considérablement et la structure colonnaire n'est plus conservée, même aux faibles valeurs de T/T_f .

La "zone T" (Transition) apparaît pour des rapports T/T_f élevés [35]. La diffusion de surface est dans ce cas augmentée de manière significative et les espaces vides entre les colonnes ont tendance à se remplir. Il en résulte une structure de grains fibreux difficiles à différencier, séparés par des joints denses et présentant une surface très peu rugueuse.

Aux basses pressions de dépôt, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat. Les effets d'ombrage sont donc faibles. De plus, l'énergie des adatoms est élevée. En conséquence, à basse pression, la structure de grains fibreux peut être obtenue même pour les faibles températures de dépôt.

La "zone 2" est obtenue pour des températures encore plus hautes. La mobilité atomique est alors très élevée et les migrations des joints de grains sont possibles. La structure est formée de grains colonnaires s'étendant sur toute l'épaisseur du film et séparés par des joints de cristallites denses. La pression d'argon utilisée a peu d'influence à ces températures.

Enfin, la "zone 3" est présente pour les plus fortes valeurs de T/T_f . La diffusion massive est le phénomène majoritaire qui va conduire à l'obtention d'une structure formée de grains équiaxiaux.

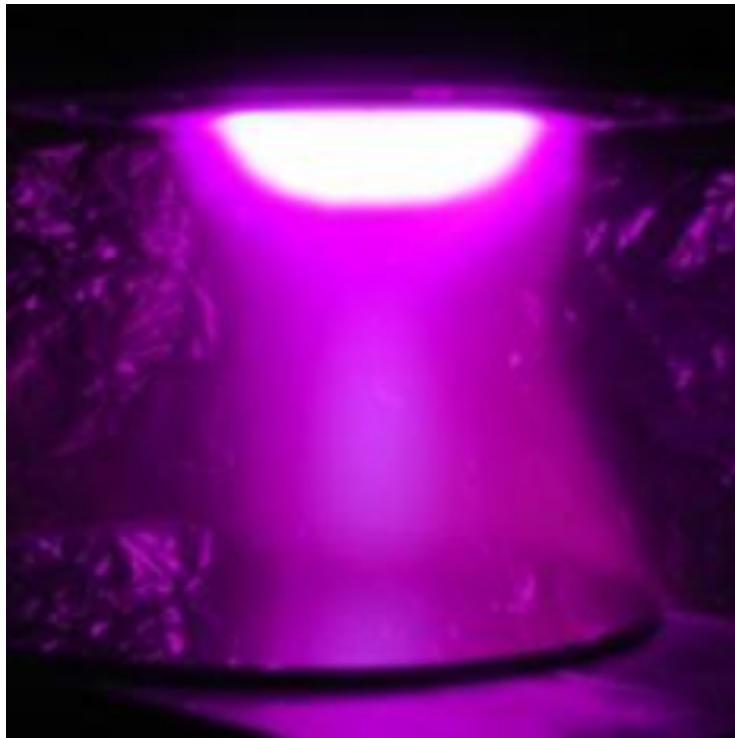
Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau déposé et les conditions de dépôt utilisées (puissance, distance cible-substrat, géométrie du bâti...), les différentes zones peuvent se trouver décalées et des variations dans l'étendue des domaines peuvent également être observées [36].

II. Conclusion

Dans cette partie nous avons pu établir que la pulvérisation cathodique était une technique de dépôt intéressante. En effet cette technique permet de faire varier de nombreux paramètres tels que la pression de dépôt, la puissance de dépôt, l'utilisation de différents types de gaz. De plus la pulvérisation cathodique permet le dépôt de tous types de matériaux. La PVD dispose d'autres nombreux atouts pour le dépôt de dispositifs électroluminescents :

- c'est une technique relativement plus simple et moins coûteuse que l'épitaxie
- cette technique est facilement transposable à l'industrie
- il est facile de faire une cible d'un composé complexe pour un dépôt PVD rendant possible le dépôt de pratiquement tout type de composé

*CHAPITRE II : REALISATION PAR PVD
ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE
 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$*



REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

CHAPITRE II :REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	63
PARTIE 1 : Introduction	68
PARTIE 2 : Etude des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avant recuit	70
I. Dispositif expérimental et conditions de dépôt	70
A. Alimentation électrique de la décharge	72
B. Conditions expérimentales	72
II. Etude de la composition des films non recuits	73
A. Vitesse de croissance des couches	73
B. Composition élémentaire des films non recuits	74
1) Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	74
2) Appareillage	76
3) Résultats et discussion	76
C. Densité des couches minces $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	78
D. Morphologie des films minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ non recuits	79
E. Conclusion	81
PARTIE 3 : Etude des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ après recuit	83
I. Techniques de recuit utilisées	83
A. Recuit en four tubulaire	83
B. Recuit en four RTA	84
II. Structure et morphologie des films recuits	85
A. Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la diffraction des rayons X	86
1) Appareillage utilisé	86
2) Identification de la phase	86
3) Influence des conditions de recuit	87
a) Cristallisation et obtention de la phase orthorhombique.	87
b) Analyse des diffractogrammes	88

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

i.	Taille des grains	89
ii.	Contraintes dans les films	90
B.	Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la spectroscopie Raman	91
1)	Intérêt de la spectroscopie Raman	91
2)	Principe de la spectroscopie Raman	92
3)	Appareillage utilisé	94
4)	Attributions des pics Raman	94
5)	Etude de certains pics	97
6)	Conclusion	100
C.	Morphologie des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	101
1)	Influence de la température de recuit	101
2)	Influence de la pression	102
3)	Influence du type de four utilisé	103
III.	Etude des propriétés optiques des films recuits	104
A.	Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie	104
1)	Principe de l'ellipsométrie.....	104
a)	Le modèle de Tauc-Lorentz	106
b)	Le modèle de Bruggeman	107
2)	Indice de réfraction des films	107
a)	Analyse préalable des films non recuits.....	107
b)	Analyse des films recuits	109
❖	Recuit en four RTA	109
❖	Recuit en four tubulaire	111
3)	Conclusion	112
B.	Analyse des films par spectrométrie d'absorption UV-visible	112
1)	Rappels concernant les bandes d'énergies dans les matériaux amorphes et cristallins.....	112
2)	Principe de mesure.....	113
3)	Gap optique des films.....	114
4)	Etude coefficient d'Urbach.....	117

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

C.	Propriétés de photoluminescence des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	118
1)	Appareillage.....	118
2)	Photoluminescences des films recuits	119
IV.	Etudes des propriétés électriques des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	120
A.	Généralités	120
1)	La structure MOS.....	120
2)	L'interface idéale Semi-conducteur/isolant.....	121
3)	Les mesures C(V)	121
4)	Mesure capacitive sur structure MOS réelle.....	123
5)	Extraction des paramètres	124
B.	Mesures C-V	126
1)	Système de mesure	126
2)	Constante diélectrique k	126
3)	Allure des courbes C(V)	130
C.	MESURES I-V.....	133
1)	Principe de la mesure	133
2)	Résultats expérimentaux.....	133
PARTIE 4 :	Conclusion.....	135

PARTIE 1 : Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier les caractéristiques de couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ qui sont destinées à être utilisées comme couche active dans une cellule électroluminescente. Nous ne parlerons pas des autres couches nécessaires en électroluminescence notamment les isolants et les contacts électriques. Ces deux autres fonctionnalités font l'objet d'autres études au sein de l'équipe « Matériaux pour l'Optique » au Laboratoire des Matériaux Inorganiques de Clermont-Ferrand. Nous pouvons toutefois noter que les couches isolantes doivent avoir quelques propriétés particulières pour le bon fonctionnement d'une cellule électroluminescente, telles que une forte constante diélectrique et une tension de claquage élevée (tension à partir de laquelle la couche perd ses propriétés isolantes c.f. : Chapitre 1). L'étude présentée ici a pour objectif une meilleure compréhension du dépôt et des propriétés des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ obtenues par PVD suivant les conditions de pressions et de recuit. Notre but est de pouvoir ainsi sélectionner les conditions de réalisation de cette couche active pour une optimisation des performances.

Nous allons donc étudier différentes pressions de dépôt dans l'enceinte de PVD durant la réalisation des couches. En effet la pression de dépôt peut avoir une influence sur la morphologie des dépôts et donc leurs propriétés. Nous étudierons aussi différentes températures de recuit dans deux types de four : un four RTA (Rapid Thermal Annealing) et un four tubulaire. Le choix du four RTA a été fait en considérant que l'utilisation de ce type de four peut permettre une meilleure cristallisation et une diminution de l'épaisseur des couches d'interdiffusion. Leurs principes de fonctionnement seront expliqués ultérieurement.

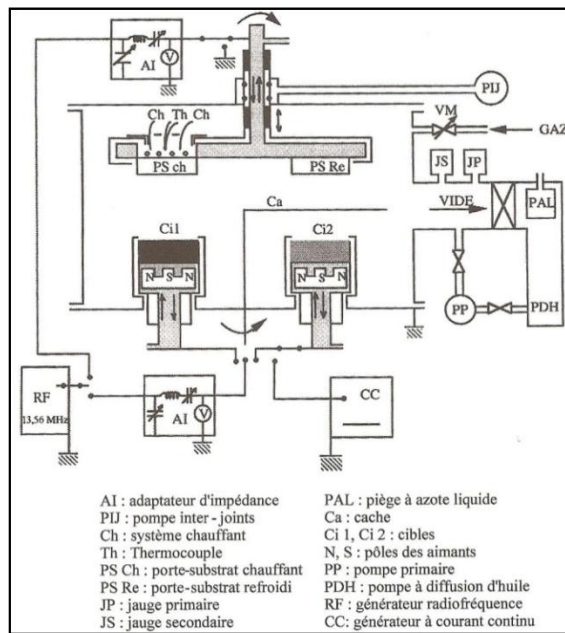
Dans une première partie, nous étudierons les films avant recuit. Nous verrons notamment leur composition (RBS : spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) et leur morphologie (MEB : Microscopie électronique à balayage). Ensuite nous analyserons ces films après recuit, et nous verrons l'influence des conditions de dépôts et de recuits, sur les propriétés structurales (DRX : diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman confocale),

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

morphologiques (MEB), optiques (Ellipsométrie et Spectroscopie d'absorption UV-Visible) et électriques (mesures de capacité-tension : C-V) des films.

Toutes ces études nous permettront d'optimiser les propriétés des films en utilisant les meilleurs paramètres de dépôts et de recuits en vue de la réalisation d'une cellule électroluminescente aux performances optimisées.

Pour rappel, les propriétés visées et les caractéristiques nécessaires pour les couches sont énoncées dans le Chapitre 1.



REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

- une cathode simple plane et circulaire, de diamètre 40mm (c'est cette cathode que nous avons utilisé) ;
- quatre postes porte-substrats, (trois postes sont refroidis et l'autre est chauffant) situés sur un plateau circulaire et réglable en hauteur et en rotation ; ceci permet d'amener le substrat en regard de la cathode choisie.
- un cache déplaçable situé entre les portes-substrats et les cathodes.

Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile ce qui permet d'atteindre un vide limite proche de 10^{-7} Pa. La pression à l'intérieur de l'enceinte étant initialement mesurée à l'aide de jauges de type Pirani et Penning. Pour obtenir une meilleure reproductibilité des conditions opératoires, une jauge (Alcatel ACR 1000) a été placée près de la zone de pulvérisation.

Le système d'introduction des gaz est constitué de trois lignes munies de régulateurs de débit massique Hastings HPS 400 permettant de fournir des débits dans une gamme de 0-20 sccm (standard centimeter cube per minute) pour trois gaz différents, communément les gaz argon, azote et oxygène.



Figure 24 : Photographie représentant un débitmètre à gauche et l'enceinte de dépôt à droite

A. Alimentation électrique de la décharge

Le circuit d'alimentation électrique est composé d'un générateur radiofréquence Alcatel ARF 601 (13,56 MHz) pouvant délivrer une puissance de 600 W sur une impédance de sortie de 50 Ω . Ce générateur est relié à un adaptateur d'impédance qui permet d'ajuster et de maintenir l'impédance du circuit d'utilisation à 50 Ω car le plasma a des caractéristiques qui varient en fonction de sa nature. Cet adaptateur est un filtre L (Figure 25) constitué d'une self-inductance fixe (L) et de deux condensateurs cylindriques variables (C1 et C2).

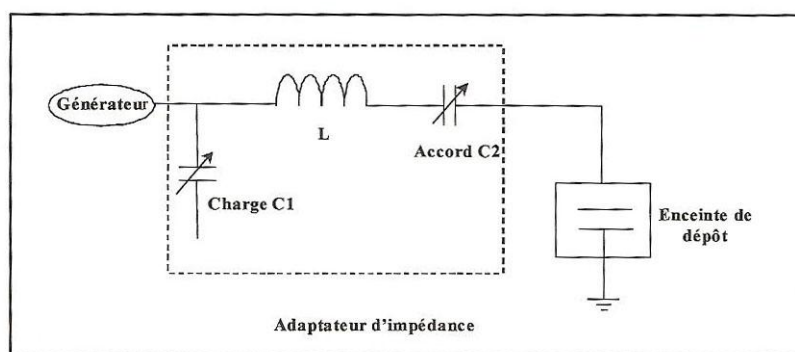


Figure 25 : Description de l'adaptateur d'impédance

L'adaptation est faite en ajustant les condensateurs de façon à obtenir le signal réfléchi minimal au niveau du générateur r.f. Ce système permet de corriger les dérives d'impédance au cours de la mise en œuvre de la pulvérisation cathodique.

B. Conditions expérimentales

Les couches minces de ont été obtenues à partir d'une cible de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ de diamètre 40 mm, d'épaisseur 5 mm. Cette cible a été fabriquée par frittage conventionnel à 1200°C. Sa composition est $\text{Ca}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Al}_{0,002}\text{TiO}_3$. Cette composition a été retenue car celle-ci présente une intensité de photoluminescence optimale. La présence d'aluminium comme compensateur de charge permet l'augmentation de l'intensité de photoluminescence comme l'ont montré Diallo et Pinel [2,3]. La distance cible-substrat est maintenue constante à 73,5 mm. La cible est pulvérisée sous une atmosphère d'argon. La densité de puissance de

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

la décharge est aussi gardée constante à $15,9 \text{ W cm}^{-2}$. La pression totale (donc le débit d'argon) a été ajustée entre 0,125 Pa à 4,5 Pa.

Les couches minces ont été déposées sur différents substrats choisis en fonction de l'étude envisagée :

- des lames de quartz pour la détermination de la structure (DRX) et les mesures de spectroscopie UV-visible

- des plaques de carbone vitreux pour l'analyse RBS

- des plaquettes de silicium pour l'étude des vitesses de dépôt et les mesures électriques.

II. Etude de la composition des films non recuits :

A. Vitesse de croissance des couches

Des mesures d'épaisseurs déterminées par profilométrie (à l'aide d'un profilomètre mécanique Alpha-Step IQ) nous ont permis de calculer la vitesse de croissance r_d (pour « deposition rate ») des couches. La variation de cette vitesse en fonction de la pression dans l'enceinte de dépôt est présentée sur la Figure 26. On remarque de manière générale que les vitesses de dépôts sont faibles (au mieux quelques dizaines de nanomètres par heure), cela s'explique en partie par l'absence de magnétron sur notre porte cible.

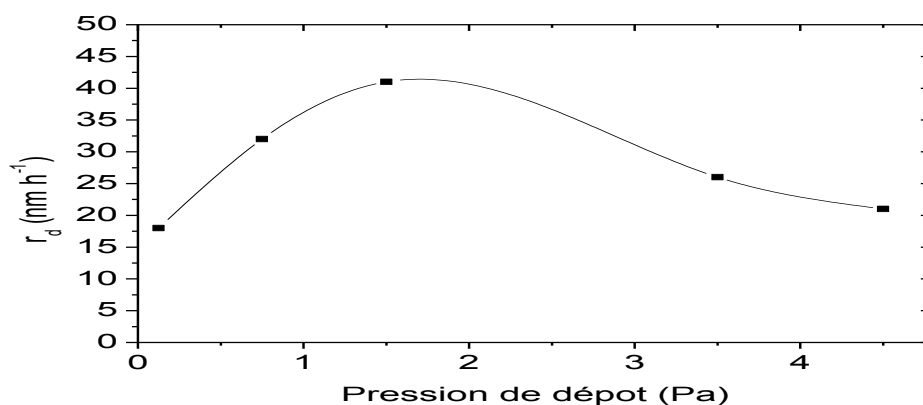


Figure 26 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression utilisée pour les films non recuits

On remarque que la courbe passe par un maximum. Il y a en effet deux phénomènes lorsque la pression de dépôt augmente. A basse pression, lorsque la pression augmente, il y a une augmentation de la densité d'ions Argon qui pulvérisent la cible d'où une augmentation de la vitesse de dépôt jusqu'à environ 2 Pa. Lorsque la pression augmente davantage, il y a une diminution du libre parcours moyen, d'où une diminution de la vitesse de dépôt au-delà de 2 Pa. Il est important de noter que par la suite, tous les films ont été déposés pendant un temps constant de 6 heures, soit des épaisseurs de couche comprises entre 250 et 300 nm.

B. Composition élémentaire des films non recuits

Pour confirmer la stœchiométrie des films, nous avons procédé à des analyses par RBS. Dans les prochains paragraphes, nous allons d'abord décrire brièvement la méthode d'analyse utilisée. Ensuite nous présenterons et discuterons les résultats en fonction des pressions utilisées lors du dépôt.

1) Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS pour « Rutherford Backscattering Spectroscopy », est une méthode non destructive qui permet de doser les éléments chimiques présents dans un échantillon et de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur (la profondeur d'analyse est de quelques μm) [37,38]. L'échantillon est soumis à un faisceau de particules alpha (des ions He^+) monocinétiques qui interagissent avec le champ coulombien des noyaux atomiques. Les particules alpha rétrodiffusées sont détectées et analysées selon leur énergie après collision avec l'échantillon. Cette énergie dépend de la masse des atomes diffusant et de leur position. En se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut, pour une énergie initiale donnée et connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, remonter à l'élément atomique diffusant.

Cette technique d'analyse est indépendante de l'environnement des atomes. Elle repose sur le principe de la collision élastique entre deux particules et les concepts physiques suivants :

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

- le facteur cinématique K qui décrit le transfert d'énergie lors d'une collision inélastique.
- la section efficace σ_R qui donne la probabilité de rétrodiffusion.
- le pouvoir d'arrêt qui donne la perte d'énergie moyenne du projectile et de l'atome cible lorsqu'il traverse l'échantillon.
- l'énergie dissipée qui donne les fluctuations statistiques de la perte d'énergie.

La Figure 27 permet de définir les principales grandeurs caractérisant l'interaction de la particule incidente, de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 , avec la particule cible, de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 .

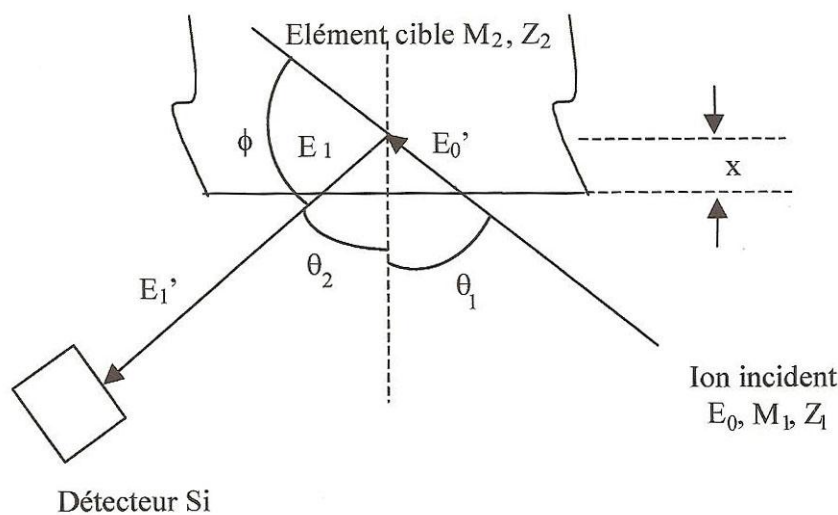


Figure 27 : Représentation des différentes énergies prises en compte lors de l'interaction faisceau incident-matériau

Considérons un faisceau incident de particules alpha d'énergie cinétique E_0 dont la direction fait l'angle θ_1 par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'énergie E_0 doit être inférieure à une certaine limite pour que les réactions nucléaires et les résonnances n'apparaissent pas, c'est-à-dire que les collisions de la particule incidente avec les atomes de la cible soient seulement de type élastique. La particule interagissant avec la particule cible située à la distance x de la surface a pour énergie $E'_0 < E_0$ avant le choc. Après le choc, elle est diffusée sous un angle Φ ($\Phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$) avec l'énergie cinétique $E_1 < E'_0$ avec $E_1 = K \cdot E'_0$. Cette particule alpha rétrodiffusée ressort de l'échantillon avec l'énergie cinétique $E'_1 < E_1$ et

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

est détectée sous un angle θ_2 . Sa perte d'énergie dans l'échantillon dépend de la distance x et du facteur de perte d'énergie S défini par : $\Delta E = [S]x$.

Les expressions du facteur cinématique, de la section efficace, du facteur de perte en énergie et de la densité atomique détectée sont données dans le Tableau 1.

Grandeur physique	Expression
Facteur cinématique	$K = \frac{[M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \varphi]^{1/2} + M_1 \cos \varphi}{M_1 + M_2}$
Section efficace	$\sigma_R(E_0, \varphi) = \frac{Z_1 Z_2 e^4}{4E} \cdot \frac{d[M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \varphi]^{1/2} + M_1 \cos \varphi}{M_1 \sin^2 \varphi [M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \varphi]^{1/2}}$
Facteur de perte en énergie	$[S] = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_m \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{out}} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]$
Densité atomique détectée	$N_i = \frac{\Lambda_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_{R,i}(E_0, \phi)}$

Tableau 1 : Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS

2) Appareillage

Les analyses RBS des couches minces $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation d'Orléans (CERI-CNRS). Le faisceau de particules alpha, d'énergie de 2 MeV, est produit par un accélérateur de type Van de Graaf. L'incidence est normale à la surface de l'échantillon ($\theta_1=0$) et les particules rétrodiffusées sont détectées à 165° de cette direction par un détecteur silicium dispersif en énergie. Le détecteur permet de compter les particules et d'attribuer à un canal déterminé celles qui sont de même énergie. Après étalonnage, le numéro de chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée. Les spectres expérimentaux sont ensuite traités à l'aide d'un programme de simulation SIMNRA.

3) Résultats et discussion

Pour éviter le chevauchement entre les signaux RBS des constituants des films minces $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et le signal du substrat, nous avons déposé les couches à analyser sur un substrat de carbone vitreux, c'est-à-dire constitué d'un élément plus léger. La Figure 28 montre, à titre d'exemple, un spectre RBS expérimental et la simulation correspondante.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

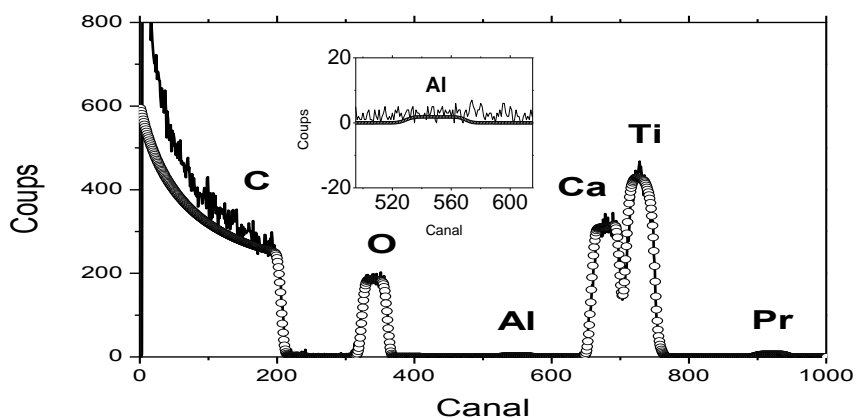


Figure 28 : Spectre expérimental (ligne continue) d'analyse RBS et sa simulation (ronds vides) d'une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

A partir de ce spectre nous pouvons déterminer la composition de la couche à l'aide d'une simulation. L'analyse confirme la présence dans le film, des éléments oxygène, calcium, aluminium, titane et praséodyme. La présence de carbone sur le spectre est uniquement due à l'utilisation de carbone vitreux comme substrat. Le signal de l'argon implanté dans la couche, parfois observé, est ici masqué par celui du titane.

La Figure 29 représente l'évolution de la composition de chaque élément en fonction de la pression de dépôt.

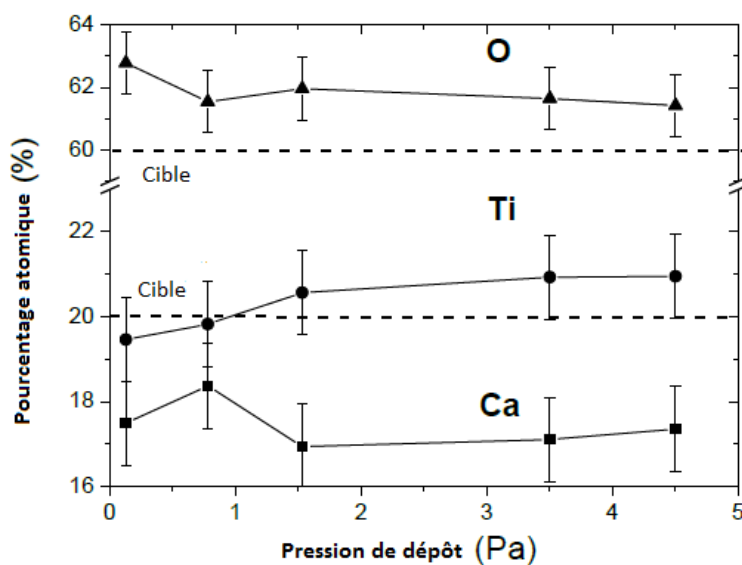


Figure 29 : Evolution du pourcentage atomique de chaque élément dans la couche en fonction de la pression de dépôt

On peut remarquer que la composition des films, quelle que soit la pression, présente un excès d'oxygène supérieur à 1 % et un défaut de calcium de l'ordre de 2 %. Cette variation observée sur la stœchiométrie des films reste faible et ne devrait à priori que très faiblement impacter les propriétés optiques du film. Il se peut cependant que cet écart à la stœchiométrie soit un souci pour les propriétés électriques des films, puisqu'un écart de stœchiométrie est synonyme de la présence de défauts. Ce point sera examiné plus loin. On peut aussi remarquer que la pression de dépôt a une légère influence sur la composition des couches. Cette légère évolution de la composition en fonction de la pression de dépôt peut s'expliquer par l'évolution du cône d'éjection des espèces pulvérisées de la cible. L'incertitude sur la mesure du taux de praséodyme et d'aluminium est assez grande car le rapport signal sur bruit est assez faible, comme le montre la Figure 28. Mais elle a permis de confirmer la présence du praséodyme à des pourcentages atomiques proches de celui de la cible.

C. Densité des couches minces $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Quand on connaît l'épaisseur d d'un dépôt, l'analyse RBS fournit le moyen de calculer la masse volumique ρ de la matière déposée au moyen de la relation [39] :

$$\rho = \frac{(A_D * M)}{(d * N_A)}$$

Équation 4

Où A_D est la densité atomique surfacique (déterminée par RBS), M la masse atomique moyenne, et N_A le nombre d'Avogadro. Pour nos échantillons, l'erreur sur la mesure de ρ , due à l'erreur sur la composition mais surtout sur l'épaisseur, est estimée à $0,3 \text{ g cm}^{-3}$.

La Figure 30 montre que la masse volumique des dépôts de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ dépend du débit gazeux, c'est-à-dire de la pression totale pendant la pulvérisation.

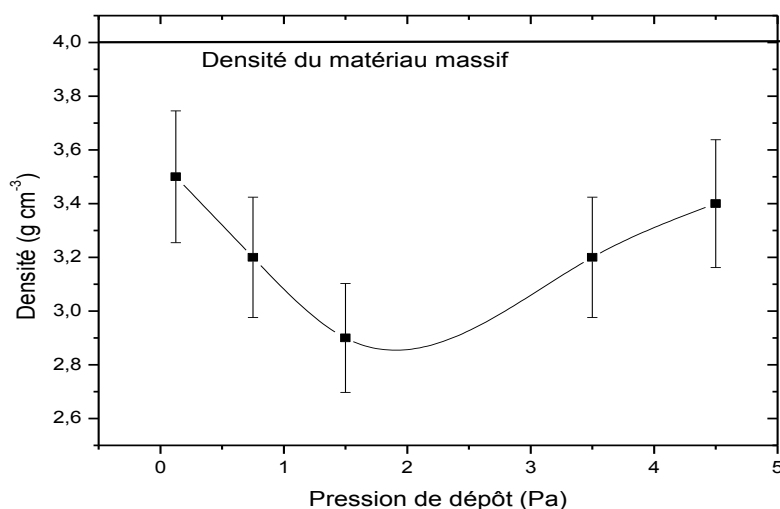


Figure 30 : Masse volumique des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt

On voit que la densité estimée par RBS dépend fortement de la pression de dépôt. On observe directement que, quelque soit le film, sa densité est inférieure à celle du matériau massif (CaTiO_3 qui a une densité de 4 g cm^{-3}). On observe aussi que la pression de dépôt a une influence sur la densité finale des films. Cette influence de la pression est indirecte puisque ce qui agit, dans ce cas précis, sur la densité des films, est la vitesse de dépôt. En effet, on observe que plus la vitesse de dépôt est rapide, moins le film déposé est dense.

D. Morphologie des films minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ non recuits

Quatre micrographies de dépôts de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un grandissement de 10 000 et 50 000, sont présentées sur la Figure 31. Deux échantillons ont été observés : un échantillon déposé sous une pression de 1,5 Pa et un autre déposé sous une pression de 3,5 Pa. Les échantillons étant des matériaux diélectriques, il nous a été difficile d'obtenir des clichés propres à plus fort grossissement du fait de l'accumulation de charges.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

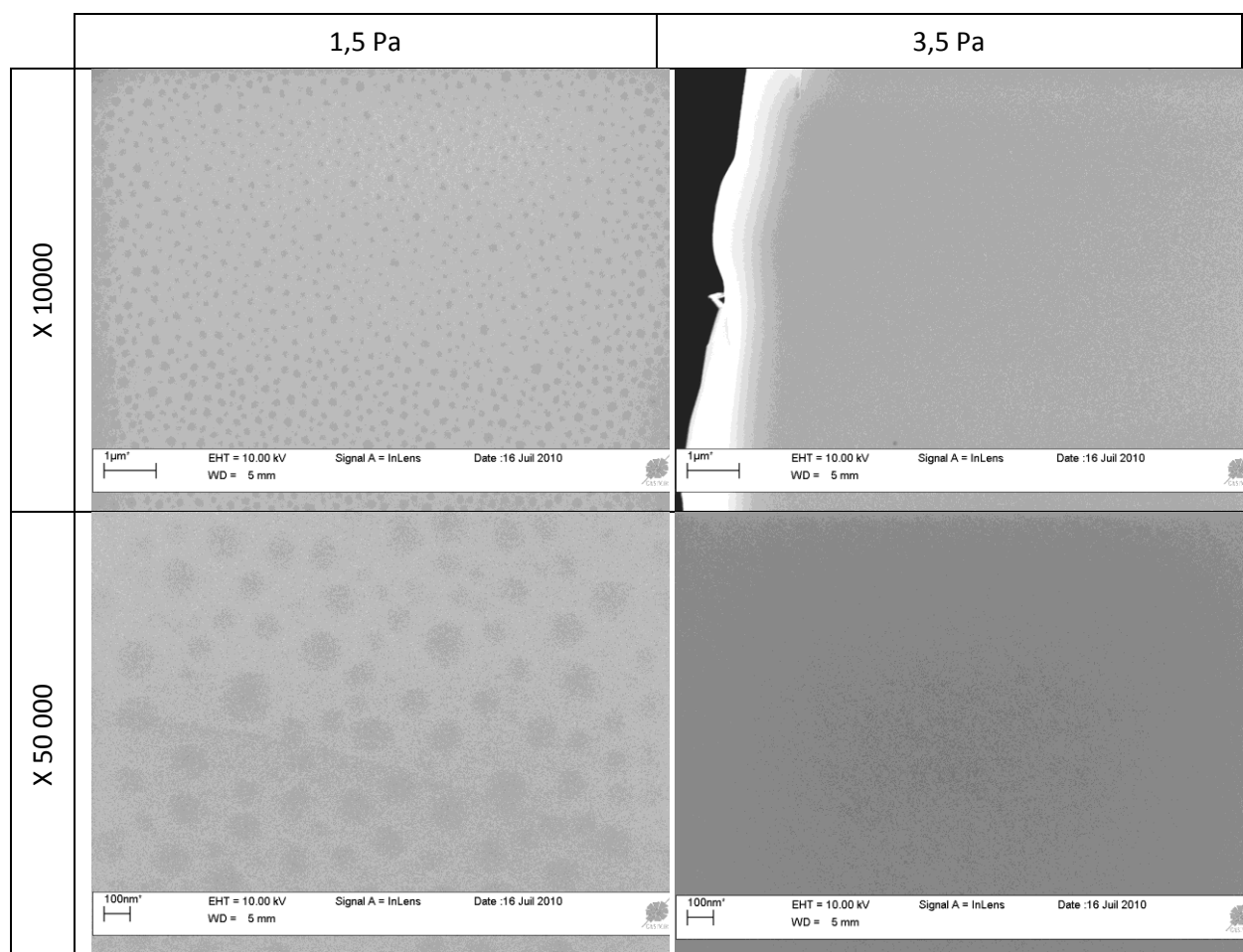


Figure 31 : Micrographies de films déposés à 1,5 Pa et 3,5 Pa avec un grossissement de 10 000 et de 50 000

Pression dépôt	R_p (nm h ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
1,5 Pa	42	1,9
3,5 Pa	27	2,8

Tableau 2 : Evolution de la vitesse de dépôt et de la densité en fonction de la pression de dépôt

D'une manière générale, on remarque que les films ne présentent aucune organisation à ces grossissements. La diffraction des rayons X a confirmé que les films non recuits sont amorphes.

Cependant, on constate de très grandes différences dans l'état de surface des échantillons. On peut notamment observer sur le film déposé à 1,5 Pa des taches plus sombres réparties uniformément sur toute la surface. Cela pourrait correspondre à une

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

rugosité de surface liée à la densité des structures colonnaires (que l'on pourrait voir à plus fort grossissement) et corrèlerait les mesures de densités précédentes. En effet comme le rappelle le Tableau 2, lorsque le film est déposé à 1,5 Pa on obtient la vitesse de dépôt la plus rapide (environ 42 nm h^{-1}) et donc la densité la plus faible (environ $1,9 \text{ g cm}^{-3}$) ce qui pourrait se retrouver sur le cliché obtenu par microscopie à balayage, par la présence de vide uniformément sur la surface. Par opposition le film déposé sous une pression de 3,5 Pa possède une surface parfaitement lisse et dense. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons essayé d'observer les tranches, mais le problème d'accumulation de charges ne nous a pas permis d'obtenir des clichés exploitables.

E. Conclusion

Nous avons montré la possibilité d'élaborer, par pulvérisation cathodique, des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avec une composition proche de celle de la cible. Une légère sur-stœchiométrie en oxygène et un léger défaut de calcium ont été constatés par l'analyse des spectres RBS.

Cette étude a aussi mis en avant l'influence de la pression sur la vitesse de dépôt et sur la densité des films obtenus. En effet nous avons déterminé une pression de dépôt (1,5 - 2 Pa) pour laquelle la vitesse de dépôt est maximale et la densité minimale. L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer que les films non recuits sont amorphes. Les micrographies obtenues par MEB font suspecter la présence de rugosité de surface liée à une structure colonnaire plus ou moins dense, en accord avec les densités estimées par RBS.

L'utilisation d'une pression de 1,5 Pa lors du dépôt semble être intéressante de part sa vitesse de dépôt plus grande, ce qui permettrait un gain de temps lors de la réalisation des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Cependant, nous avons également montré la densité beaucoup plus faible pour les films déposés à cette pression.

Les dépôts non recuits ne présentent pas de propriétés de luminescence. Dans une seconde étape, des recuits vont être réalisés en utilisant des technologies très différentes : four tubulaire classique et traitement flash en four RTA. L'objectif de l'étude est de définir

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

avec plus de précision les conditions les plus favorables à l'obtention de couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ dotées des meilleures propriétés.

PARTIE 3 : Etude des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ après recuit

D'après une étude préalable réalisée en 2006 sur des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés par PVD sur substrats de silice [5], il a été montré que la forme orthorhombique de CaTiO_3 est obtenue en four tubulaire à la suite d'un traitement thermique à partir de 700°C . Au dessus de 1000°C , une phase parasite entre le substrat et la couche peut se former : CaTiSiO_5 (la titanite). Sur la base de ce travail, les températures de recuit retenues pour cette étude ont été de 700°C , 800°C et 900°C .

I. Techniques de recuit utilisées :

A. Recuit en four tubulaire :

Le four tubulaire utilisé est un Thermolyne 21100 avec régulateur intégré (Figure 32).

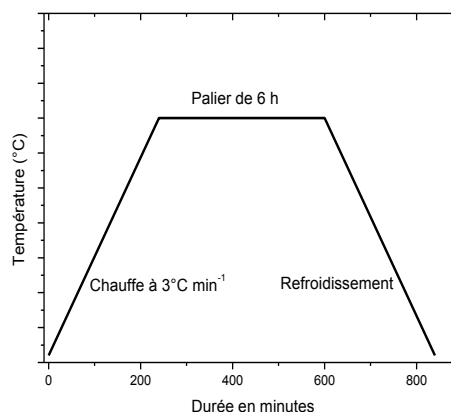


Figure 32 : Le four tubulaire Thermolyne 21100 et schéma du programme utilisé

Ce four permet une chauffe automatiquement régulée jusqu'à 1200°C et sous atmosphère contrôlée grâce à un tube de quartz étanche inséré dans le four. Les films ont été traités pendant une durée de 6 h sous atmosphère d'argon à pression atmosphérique selon plusieurs étapes :

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

- insertion de l'échantillon dans le tube en quartz de 5 cm de diamètre à température ambiante
- balayage du tube en quartz par de l'argon pendant 1 h (pour enlever toute trace d'air)
- augmentation de la température jusqu'à la température cible à raison de $3^\circ.\text{min}^{-1}$
- palier à la température cible d'une durée de 6 h
- refroidissement libre de l'échantillon toujours sous atmosphère d'argon
- retrait de l'échantillon

Comme on peut le constater la durée totale de ce traitement est d'environ 800-900 minutes soit environ une quinzaine d'heures.

B. Recuit en four RTA

Les fours RTA pour « Rapid Thermal Annealing » sont des fours de nouvelle génération. Ces fours sont équipés de lampes halogènes tubulaires infrarouges permettant un temps de chauffe très rapide. L'avantage est de limiter les phénomènes de diffusion à l'interface dans le cas des couches minces et d'obtenir un gain de temps considérable.

Le four utilisé est un Jetfirst de Jipelec, ce four permettant d'accéder à une température maximale de 1400°C avec une rampe de montée de température pouvant aller de 1°C à 400°C s^{-1} . La température est contrôlée par un pyromètre. Ce four permet le traitement thermique d'échantillon jusqu'à un diamètre de 300 mm. Il est équipé de 12 lampes halogènes tubulaires infrarouges.

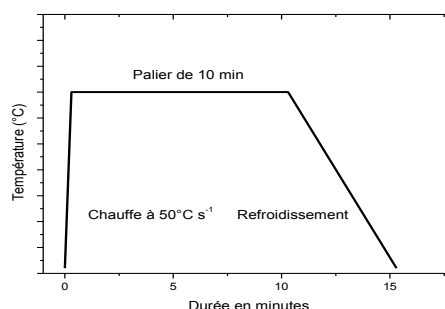


Figure 33 : Le four RTA Jetfirst de Jipelec schéma du programme utilisé

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Comme on peut le constater la durée totale de ce traitement est réduite à une quinzaine de minutes.

Nous allons voir dans les parties qui vont suivre l'influence des températures de recuit et du type de four utilisé sur :

- les propriétés structurales des couches minces obtenues
 - par diffraction des rayons X
 - par spectroscopie Raman confocale
- les différences de morphologie des couches minces obtenues
 - par microscopie électronique à balayage
- les propriétés optiques des couches minces obtenues
 - par spectrométrie d'absorption UV-visible
 - par ellipsométrie
 - par photoluminescence
- les propriétés électriques des films obtenues
 - par mesure capacité-tension

II. Structure et morphologie des films recuits

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales de nos films. Nous étudierons l'influence de la température de calcination sur la structure et l'état de surface de nos couches. Nous verrons aussi si la pression de dépôt utilisée lors de la réalisation de nos couches a une influence sur ces propriétés et ce après recuit. Enfin nous verrons l'intérêt du four RTA sur la cristallisation et la structure des couches.

Cette étude permettra de sélectionner le type de traitement thermique le mieux adapté à l'obtention de la phase orthorhombique la mieux cristallisée possible.

A. Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la diffraction des rayons X

1) Appareillage utilisé

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées en routine à l'aide d'un diffractomètre θ/θ (Philips X'pert pro) utilisant la radiation K_α du cuivre de longueur d'onde 1.5406 Å. Les diffractogrammes sont enregistrés pour des valeurs comprises entre 10° et 70°. L'interprétation des diffractogrammes se fait par identification à des fiches de référence (JCPDS) dont les numéros seront présentés. Les mesures en température ont été effectuées par traitements thermiques successifs et mesure d'un diffractogramme entre chaque traitement.

2) Identification de la phase

La Figure 34 compare le diffractogramme de la cible de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ utilisée pour les dépôts avec celui d'un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four tubulaire. Les deux diffractogrammes confirment l'obtention de la phase orthorhombique attendue conformément à la fiche JCPDS numéro 22-0153.

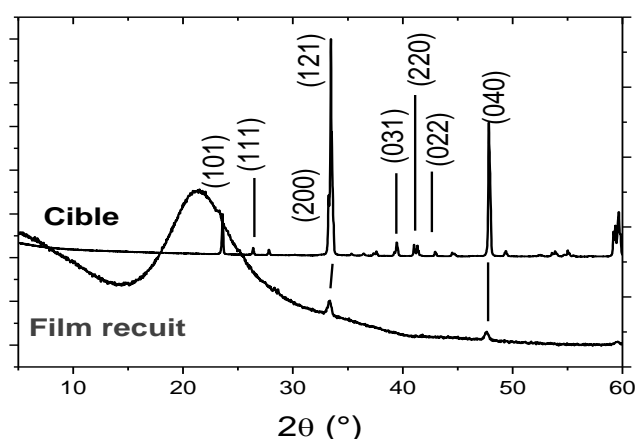


Figure 34 : Diffractogramme d'un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four tubulaire comparé à celui de la cible

Le Tableau 3 représente les pics principaux observés sur la cible céramique, avec leur position et leur intensité relative.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

hkl	2θ (°)	Intensité relative
101	23,242	14
111	26,00	3
200	32,914	40
121	33,140	100
031	39,080	7
220	40,662	6
022	40,971	4
040	47,541	50

Tableau 3 : Attribution des pics de diffraction observés

On remarque que dans le cas des couches minces, seuls les pics (121) et (040) qui sont les plus intenses du diffractogrammes sont clairement visibles. Pour les analyses DRX suivantes, le pic (121) sera plus particulièrement suivi.

3) Influence des conditions de recuit

a) Cristallisation et obtention de la phase orthorhombique.

Les Figure 35 et Figure 36 représentent les diffractogrammes obtenus à 300 K pour un film déposé à 1,5 Pa et traité thermiquement à différentes températures en four tubulaire et en four RTA respectivement.

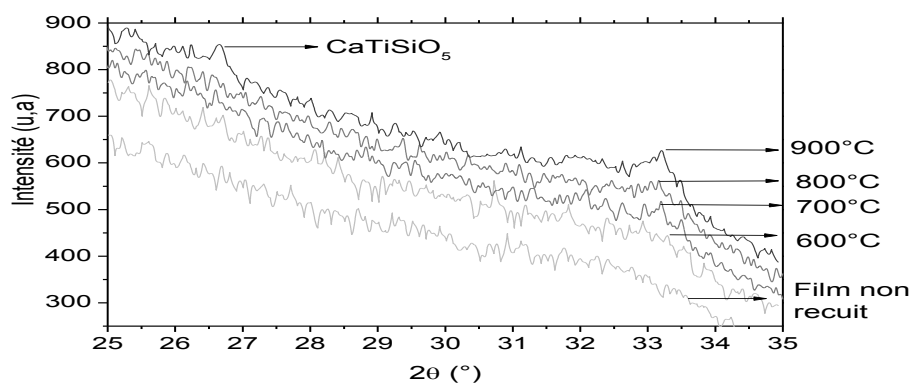


Figure 35 : Diffractogrammes à différentes températures de recuit en four tubulaire d'un film déposé à 1,5 Pa sur quartz

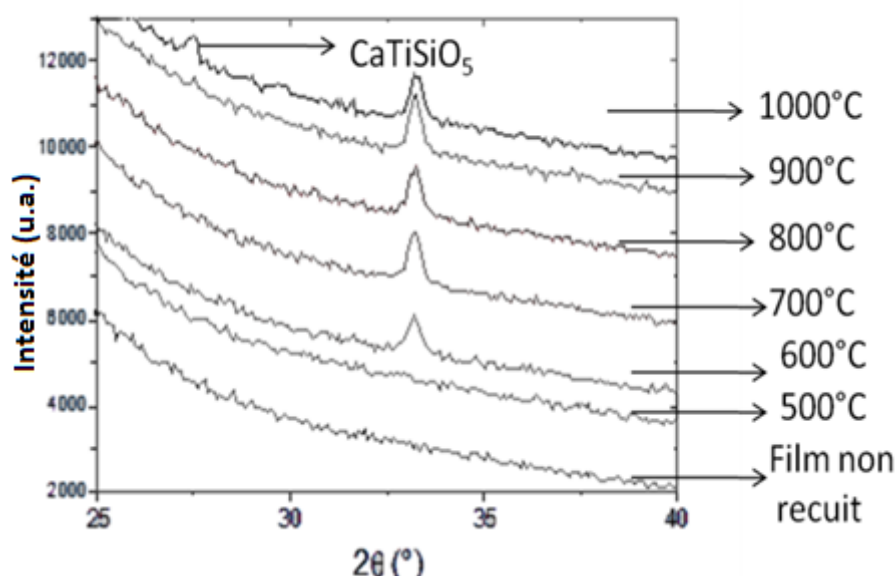


Figure 36 : Diffractogrammes à différentes températures de recuit en four RTA d'un film déposé à 1,5 Pa sur quartz

Dans le cas des films traités en four tubulaire, on constate l'apparition du pic (121) dès 700°C. Le taux de cristallisation (pris ici comme l'aire intégrée du pic de diffraction) augmente jusqu'à 900°C. Le pic supplémentaire qui apparaît aux environs de 27° est attribué à une phase parasite CaTiSiO_5 (la titanite). Cela est significatif d'une inter-diffusion entre le substrat en quartz et la couche.

Dans le cas des films traités en four RTA, on constate l'apparition du pic (121) dès 600°C. Le taux de cristallisation augmente lui aussi jusqu'à 1000°C. De plus on peut constater que la phase titanite n'apparaît qu'à partir de 1000°C pour un traitement au four RTA, alors que cette phase apparaît à 900°C lors d'un traitement conventionnel en four tubulaire. On peut donc citer ici plusieurs avantages de l'utilisation du four RTA :

- la phase orthorhombique de CaTiO_3 est obtenue à plus basse température
- les phénomènes d'inter-diffusion entre le substrat et la couche sont réduits
- la cristallisation est obtenue en un temps considérablement réduit

b) Analyse des diffractogrammes

L'analyse des diffractogrammes sera faite selon deux approches, l'une permettant d'avoir une information qualitative sur l'évolution de la taille des grains en fonction des

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

conditions de recuits et l'autre permettant d'évaluer de manière qualitative les contraintes au sein du film.

i. Taille des grains

Le profil du pic (121) a été analysé par la procédure développée par Scherrer. Celle-ci, par application de l'équation $\varphi = \frac{K\lambda}{\varepsilon \cos\theta}$ (avec $K=0,89$; λ la longueur d'onde du faisceau ; φ la taille moyenne des grains ; θ la position angulaire de la raie et ε la largeur à mi hauteur de cette raie corrigée de l'ouverture angulaire du diffractomètre), permet une évaluation de la taille moyenne des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction. Les éventuels effets de contraintes résiduelles à l'interface film/substrat n'ont pas été considérés dans cette analyse.

Le Tableau 1 représente la taille moyenne des grains obtenue à partir des diffractogrammes en fonction de la température de recuit et du type de four utilisé pour un film déposé à 1,5 Pa.

Type de four	Température de recuit (°C)	Taille des grains (nm)
Tubulaire	700	12
	800	24
	900	36
RTA	700	8
	800	18
	900	22

Tableau 4 : Taille moyenne des grains des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction des différents traitements thermiques

Quelque soit le four utilisé, la taille des grains augmente avec la température passant de 12 nm à 36 nm pour des températures allant de 700°C à 900°C pour le four tubulaire et de 8 nm à 22 nm dans le cas du four RTA. Cette analyse permet de constater que les grains de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ constituant les films sont de taille nanométrique.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Comme le montre la Figure 37, les tailles de grain obtenues lors d'un traitement avec le four RTA sont, pour une température de recuit donnée, systématiquement inférieures à celles obtenues lors d'un traitement au four tubulaire. Cela s'explique par le fait qu'avec le four RTA on favorise la germination au détriment de la croissance du fait de la cinétique imposée lors du traitement thermique.

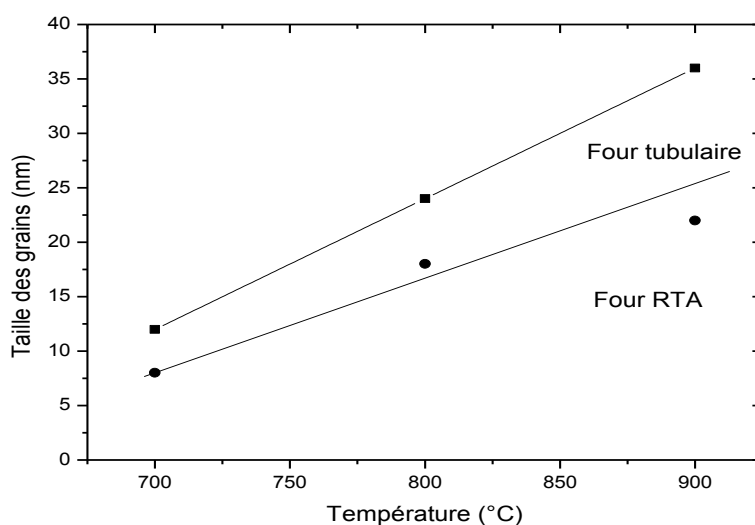


Figure 37 : Evolution de la taille des grains d'un film déposé à 1,5 Pa en fonction de la température de recuit et du type de four utilisé

Aucune différence notable n'a été observée en diffraction des rayons X en fonction de la pression de dépôt.

ii. Contraintes dans les films

Si, au lieu de la taille des grains, on relie l'évolution de la largeur à mi-hauteur au niveau de contraintes, on peut remarquer que pour une température donnée, la largeur à mi-hauteur des pics est plus faible pour un traitement tubulaire que dans le cas d'un traitement au four RTA. Ceci indiquerait que les contraintes dans les films sont moins importantes après recuit en four tubulaire qu'après traitement en four RTA. De plus, quelque soit le type de traitement thermique, la largeur à mi-hauteur des pics diminue

lorsque la température de traitement augmente, cela signifierait que les contraintes dans les films sont d'autant moins marquées que la température de traitement est élevée.

On remarque que l'évolution de la taille des grains avec la température de recuit est cohérente avec des mesures AFM d'une étude antérieure au laboratoire [5]. Par contre, on a pu remarquer qu'on ne pouvait pas totalement négliger le rôle des contraintes. Ainsi, les différences observées dans le cas des films recuit en four RTA peuvent s'expliquer par des grains plus petits et/ou par plus de contraintes dans les films.

B. Analyse des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par la spectroscopie Raman

1) Intérêt de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de l'espèce diffusante.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure 38) :

- la position des bandes renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon
- l'intensité d'une bande peut être reliée à la concentration de l'espèce
- le déplacement des bandes est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température. Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des bandes.

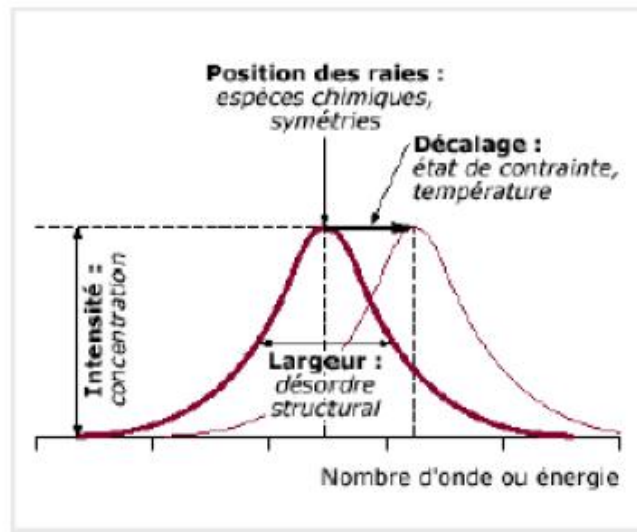


Figure 38 : Différentes informations que l'on peut extraire d'un spectre Raman

2) Principe de la spectroscopie Raman

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Équation 5

avec h : constante de Planck

ν_0 : fréquence de la radiation incidente

c : vitesse de la lumière

λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique)

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à une modification de la polarisabilité des groupements moléculaires du fait de l'interaction avec la composante électrique du rayonnement électromagnétique incident. Ce couplage entraîne l'apparition d'un moment dipolaire induit dont l'oscillation s'accompagne de l'émission de photons.

La Figure 39 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule : on parle de diffusion Raman Stokes.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$ il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule : on parle de diffusion Raman anti-Stokes. Du fait de la population des états vibrationnels (loi de Boltzmann), les signaux sont plus intenses en diffusion Raman Stokes. C'est donc cette partie du spectre qui est généralement exploitée.

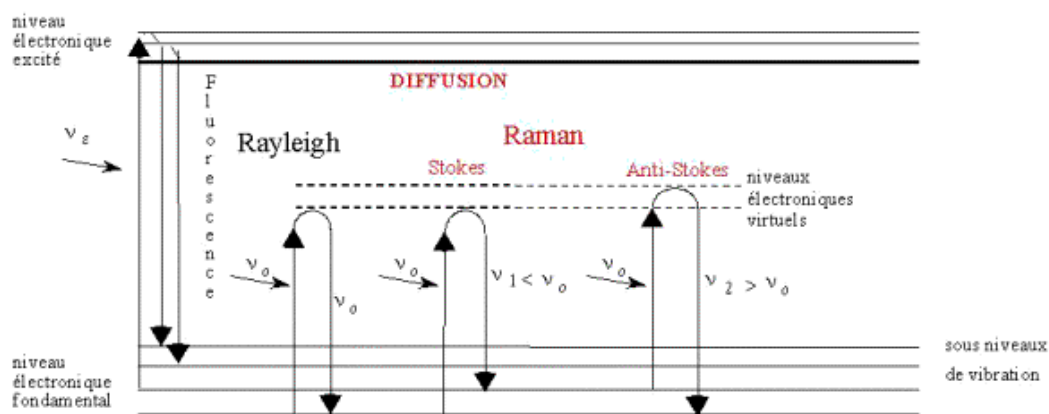


Figure 39 : Mécanismes de diffusion Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage

de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde. Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Équation 6

avec $\bar{\nu}$: nombre d'onde

λ : longueur d'onde de la radiation

ν : fréquence de la radiation

c : vitesse de la lumière dans le vide

3) Appareillage utilisé

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman Jobin-Yvon Horiba T64000 équipé d'une caméra CCD refroidie par azote liquide. La source d'excitation est un laser à ion argon de longueur d'onde 514,5 nm (Spectro physics 2017). Le faisceau laser d'un diamètre d'environ $1 \mu\text{m}^2$ est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un microscope confocal de marque Olympus avec un grossissement de 100.

4) Attributions des pics Raman

Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous consacrer à l'attribution des pics obtenus sur les spectres Raman. Nous verrons ultérieurement l'influence des conditions de dépôt et de recuit des films sur la structure des films.

La Figure 40a) représente le spectre Raman obtenu pour un film réalisé sous une pression de dépôt de 1,5 Pa et recuit à 900°C en four RTA.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

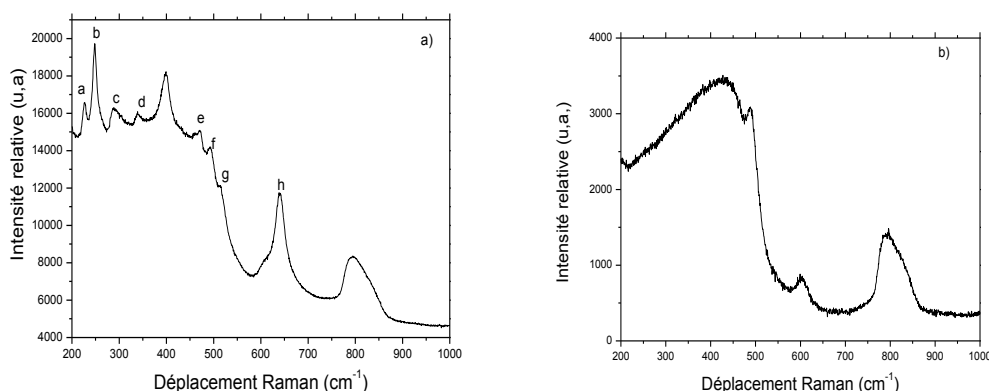


Figure 40 : Spectre Raman a) pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four tubulaire et b) du substrat en quartz

L'allure du spectre correspond à ce qui était attendu conformément à LS. Cavalcante [40]. Le Tableau 5 représente l'assignation des pics.

Pic	Position (cm^{-1})	Mode
a	227	O-Ti-O (flexion)
b	247	O-Ti-O (flexion)
c	288	O-Ti-O (flexion)
d	339	O-Ti-O (flexion)
e	470	Torsion
f	494	Torsion
g	510	Torsion
h	641	Elongation Ti-O

Tableau 5 : Assignation des pics observés sur le spectre Raman d'une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Les bandes situées à 800 cm^{-1} et 605 cm^{-1} (épaulement) sont attribuées au substrat en quartz conformément à la Figure 40 b) et à la littérature [41,42]. Le pic non assigné à 398 cm^{-1} pourrait correspondre à un composé d'interface. Nous avons trouvé dans la littérature [43], que les spectres Raman de couches minces de TiO_2 anatase présentent un pic à environ 395 cm^{-1} . Ce pic correspond au mode de vibration B_{1g} . Dans notre cas, ce pic pourrait correspondre à la présence d'un composé d'interface TiO_2 ou même à la présence de phases TiO_2 anatase au sein du film, en effet ce composé se forme assez facilement et cela est cohérent avec la sur-stœchiométrie en oxygène observée en RBS. Nous n'avons pas pu

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

vérifier cette information sur nos analyses DRX, laissant supposer que la quantité de TiO_2 est très faible en rapport à celle de CaTiO_3 .

Nous avons voulu vérifier par spectroscopie Raman, la présence de titanite qui a été mise en évidence par DRX dans le cas d'un recuit à haute température en four tubulaire par spectroscopie Raman. La Figure 41 représente le spectre Raman d'une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 3,3 Pa et recuite à 900 °C en four tubulaire. Le spectre a été séparé en deux afin de pouvoir grossir chaque zone.

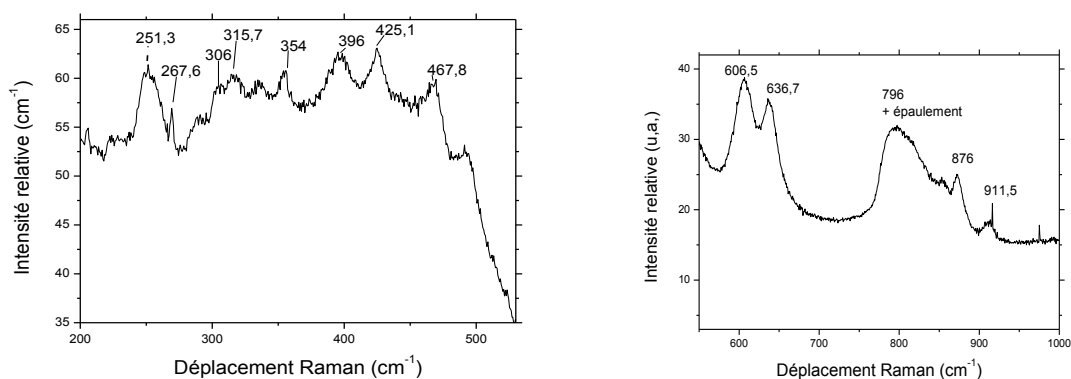


Figure 41 : Spectre Raman pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 3,3 Pa et recuite à 900°C en four tubulaire de 200 à 550 cm^{-1} à gauche et de 550 à 1000 cm^{-1} à droite

On remarque ici, la présence de pics supplémentaires comparativement au spectre précédent. Ces pics correspondent bien à la formation de titanite à l'interface [44]. Cela est en bon accord avec la DRX, laquelle nous a permis d'observer l'apparition de titanite dès 900 °C lors d'un recuit en four tubulaire. On peut aussi noter qu'il y a un pic à 605 cm^{-1} environ, au même endroit qu'un pic correspondant au substrat de quartz. Nous pouvons expliquer le fait que ces signaux ne sont pas présents sur la Figure 40 par le fait que les dépôts à 1,5 Pa sont les plus rapides et donc que l'épaisseur de la couche de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ est plus grande.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

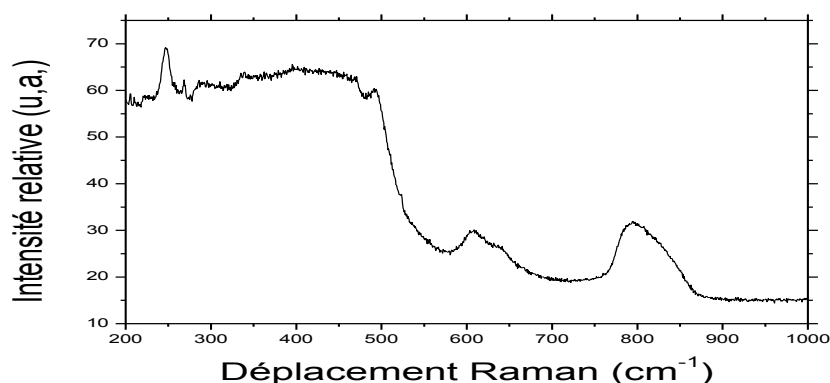


Figure 42 : Spectre Raman pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 3,3 Pa et recuit à 900°C en four RTA

La Figure 42 représente un film déposé à 3,3 Pa et recuit à 900 °C en four RTA. On peut confirmer conformément aux analyses DRX que l'on ne forme pas ou très peu de titanite lors d'un recuit en four RTA à 900 °C.

5) Etude de certains pics

Le pic à 640 cm^{-1} est caractéristique du titanate mais peut également être lié à la présence d'oxyde de titane. A ce stade nous ne savons pas quelle est la part de chacune des contributions. Le pic à 240 cm^{-1} , quand à lui, semble ne contenir que la composante titanate. La Figure 43 a et la Figure 43 b présentent les aires intégrées pour les pics respectivement à 240 et 640 cm^{-1} modélisés par des gaussiennes en fonction des conditions de synthèse (pression de dépôt, température de recuit, type de four).

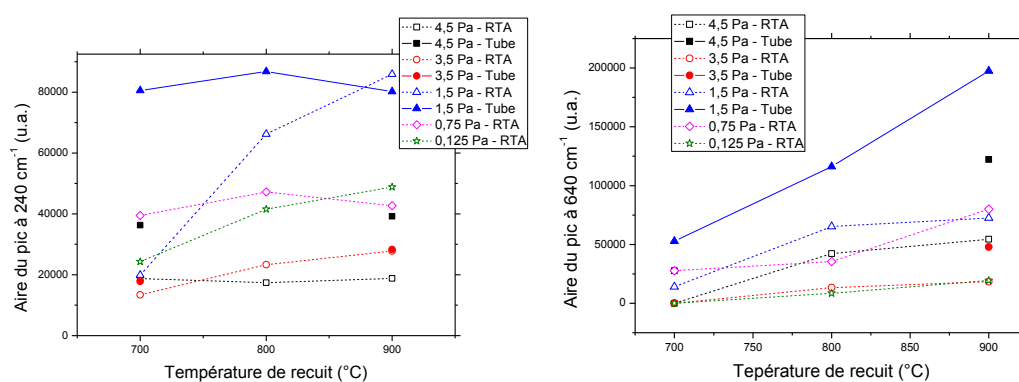


Figure 43 : a) A gauche : aire intégrée du pic à 240 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses b) De même pour le pic à 640 cm^{-1}

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

On remarque que les évolutions observées pour ces deux pics diffèrent, confirmant les origines différentes de leur contribution. Nous considérerons que c'est la tendance donnée par le pic à 240 cm^{-1} qui rend le mieux compte de la présence de CaTiO_3 dans nos films. Tout d'abord, on peut noter que ce pic est présent dans tous nos échantillons à partir de 700 °C , en accord avec la formation de la phase orthorhombique dès cette température, observée en DRX. Ensuite, pour une pression et un type de four donné, l'aire du pic augmente globalement avec la température. Certaines conditions (1,5 Pa recuit Tubulaire et 0,75 Pa recuit RTA) présentent une stagnation voire une légère diminution de ce pic à 900 °C , ce qui peut être rapproché de la formation de composé parasite (voir paragraphe suivant). Enfin, pour une pression et une température donnée, l'aire du pic à 240 cm^{-1} est plus importante (ou au moins équivalente) en four tubulaire qu'en four RTA, ce qui va dans le sens d'une meilleure cristallisation en four classique. Les valeurs des aires obtenues pour des pressions différentes ne peuvent être comparées, car alors l'épaisseur des dépôts varie.

En plus d'observer le titane de calcium, les analyses Raman nous donnent des informations sur la présence de composé parasite : la titanite et l'oxyde de titane. La Figure 44 a et la Figure 44 b présentent respectivement les aires intégrées caractéristiques de ces deux composés dont les pics se situent respectivement à 605 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

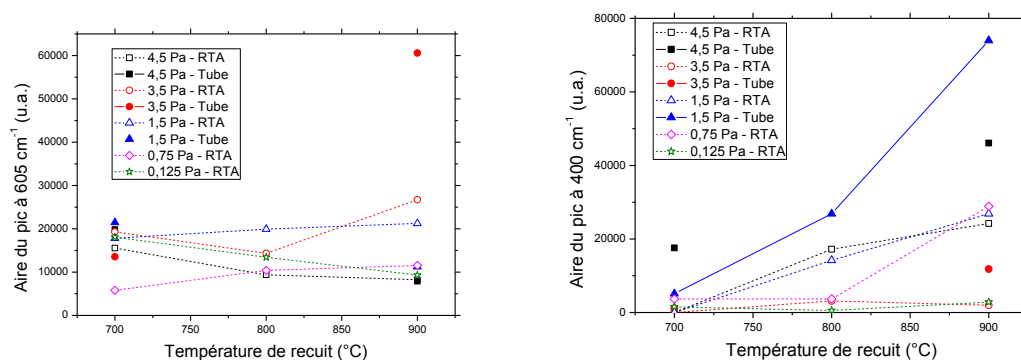


Figure 44 : a) A gauche : aire intégrée du pic à 605 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses b) De même pour le pic à 400 cm^{-1}

Le pic à 605 cm^{-1} possède deux composantes. La première vient du substrat et son intensité varie suivant le volume de substrat sondé lors de la mesure. La seconde provient de la titanite. On remarque sur la Figure 44 que l'aire de ce pic reste pour la majorité des

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

conditions de synthèse faibles. Seul le film déposé à 3,5 Pa et recuit à 900 °C en four tubulaire présente une valeur bien supérieure que nous attribuons dans ce cas à la présence de titanite. Les autres conditions aux valeurs plus faibles ne présentent pas de titanite. Ces résultats sont en accord avec les analyses de DRX où la formation de la titanite n'a été observée que pour des recuits en four tubulaire à des températures supérieures ou égales à 900 °C. La formation de ce composé est donc évitée dans une grande partie de nos conditions de synthèse.

Il n'en est pas de même pour la formation d'oxyde de titane. Sur la Figure 44 b, on remarque que la formation de ce composé augmente avec la température de recuit et l'utilisation d'un four tubulaire. Mais celui-ci est présent pour davantage de conditions de synthèse. On peut noter également que l'évolution de ce pic est similaire à celle du pic à 640 cm^{-1} , prouvant que la contribution de l'oxyde de titane au pic à 640 cm^{-1} n'est pas négligeable.

On voit donc que s'il est aisé de limiter la formation de la titanite, les conditions favorisant la formation de CaTiO_3 favorisent également celle de l'oxyde de titane. Pour avoir une information liant les deux données et permettant de déterminer les conditions de synthèse optimales, nous avons représenté sur la Figure 45 le rapport des aires des pics à 400 et 240 cm^{-1} , correspondant respectivement à l'oxyde de titane et au titanate de calcium. Notre objectif étant de limiter la formation du premier composé au profit du second, nous cherchons les conditions minimisant ce rapport.

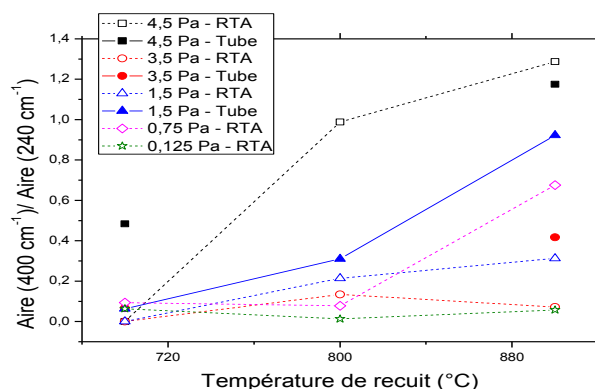


Figure 45 : Rapport des aires des pics à 400 et 240 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

On peut voir sur cette figure que généralement les recuits en RTA sont plus intéressants que les recuits en four tubulaire. On voit également que, si la température favorise la formation des deux composés, le rapport reste faible, c'est-à-dire favorable à la formation de titanate, pour des températures inférieures ou égales à 800 °C alors qu'il augmente fortement à 900 °C. Au vu de cette figure, l'influence de la pression, si elle est manifeste, n'est pour autant pas simple à expliquer. D'une part, comme la formation de l'oxyde de titane peut s'expliquer par la non stoechiométrie de nos dépôts, on pourrait penser que l'augmentation du pourcentage de titane par rapport à celui du calcium avec la pression de dépôt s'accompagne de l'augmentation de ce rapport. Or, les dépôts à 3,5 Pa présentent une composition proche de celle des dépôts à 4,5 Pa mais un rapport bien inférieur. D'autre part, on pourrait penser que la densité du film avant recuit, qui est minimale pour 1,5 Pa, a une influence. Mais si on observe bien une valeur de rapport élevée pour cette pression particulière, le rapport est encore plus important pour les films déposés à 4,5 Pa dont la densité avant recuit est pourtant proche de ceux obtenus à 0,125 ou 3,5 Pa.

Finalement, des pressions de dépôt inférieures à 4,5 Pa, un recuit en four RTA à une température inférieure ou égale à 800 °C semblent être des conditions pour favoriser la formation de titanate de calcium et limiter celle de l'oxyde de titane.

6) Conclusion

Pour conclure sur cette partie, on peut dire que la spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'analyse des revêtements minces. En effet, il nous a permis de confirmer la présence de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ dans nos couches, en comparant nos spectres avec ceux publiés dans la littérature. Il nous a permis également d'observer la présence de TiO_2 anatase et de titanite pour certaines conditions de dépôts. Une étude approfondie des pics à 400 et 240 cm^{-1} a permis de trouver les conditions de recuits permettant de favoriser la phase titanate comparativement aux phases titanite et TiO_2 anatase. En effet, un recuit effectué en four

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

RTA et à 800°C permet de diminuer considérablement la formation de titanite et de TiO_2 anatase.

C. Morphologie des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

1) Influence de la température de recuit

La Figure 46 représente des micrographies de la surface d'un film, déposé à 1,5 Pa et recuit à différentes températures en four tubulaire. A cause de l'accumulation de charges sur l'échantillon, il a été difficile d'obtenir des clichés à grossissement supérieurs à $\times 20\,000$ pour déterminer avec précision la taille des grains.

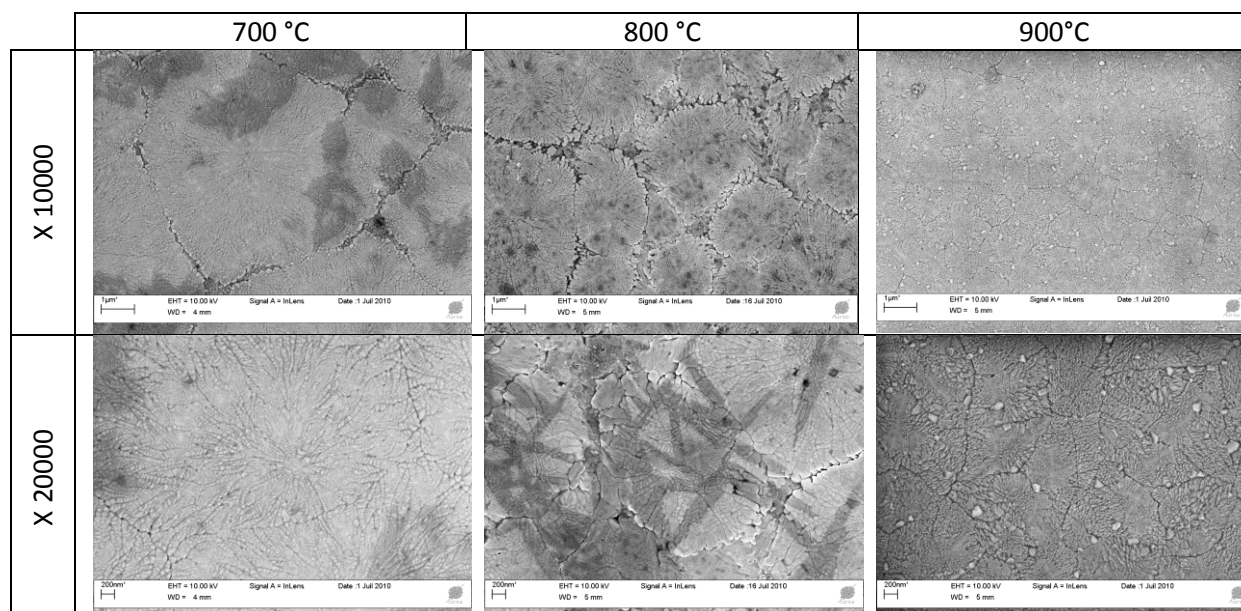


Figure 46 : Micrographies de la surface d'un film déposé à 1,5 Pa en four tubulaire et recuit respectivement à 700°C , 800°C et 900°C et à deux grossissements différents ($\times 10000$ et $\times 20000$)

De manière générale on observe sur la Figure 46 la cristallisation de nos couches après recuit. Cela vient corréliser les observations faites en diffraction des rayons X. Avant de détailler les observations faites, il faut signaler que les taches sombres observées sur les certains clichés sont des artefacts expérimentaux observés uniquement avec le détecteur « Inlens ».

La surface des films présente des micro-craquelures dont la densité augmente avec la température de recuit. Ces craquelures, déjà observé par P.Pasierb sur des couches minces

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

de SrBaTiO_3 [45-47], sont attribuées à la contraction du volume lors de la cristallisation. Elles peuvent être également le résultat du relâchement des contraintes aux interfaces dues à la différence d'expansion thermique entre la couche et le substrat [45]. Le Tableau 6 représente la densité de craquelures en pourcentage par unité de surface en fonction de la température de recuit :

Température de recuit (°C)	Densité de craquelure par unité de surface (%)
Non recuit	0
700	0,4
800	2,2
900	2,8

Tableau 6 : Densité de craquelure par unité de surface en % en fonction de la température de recuit en four tubulaire (l'incertitude est de $\pm 0,5\%$)

Cette évaluation reste qualitative. En effet, nous avons déterminé la densité de craquelure par un traitement d'image. On peut estimer l'incertitude sur cette densité à $\pm 0,5\%$.

2) Influence de la pression

La Figure 47 représente les micrographies de la surface de deux films, l'un déposé à 1,5 Pa et l'autre déposé à 4,5 Pa tous deux recuits à 900°C en four tubulaire.

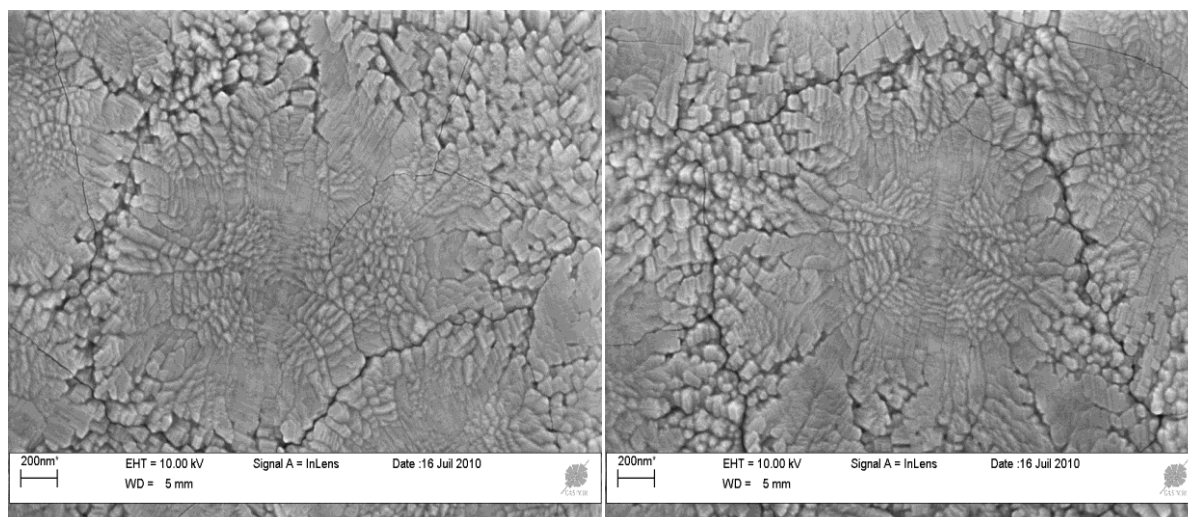


Figure 47 : Micrographies de films recuits à 900°C en four tubulaire déposée à 1,5 Pa à gauche et à 4,5 Pa à droite

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Ces deux micrographies, nous permettent de voir que la pression de dépôt ne semble pas avoir d'influence sur la structure et l'état de surface des films après recuit. La densité de craquelure par unité de surface semble être est sensiblement la même dans les deux cas.

3) Influence du type de four utilisé

La Figure 48 présente les micrographies de deux films déposés à 1,5 Pa et recuits à 700°C en four RTA pour l'un et en four tubulaire pour l'autre.

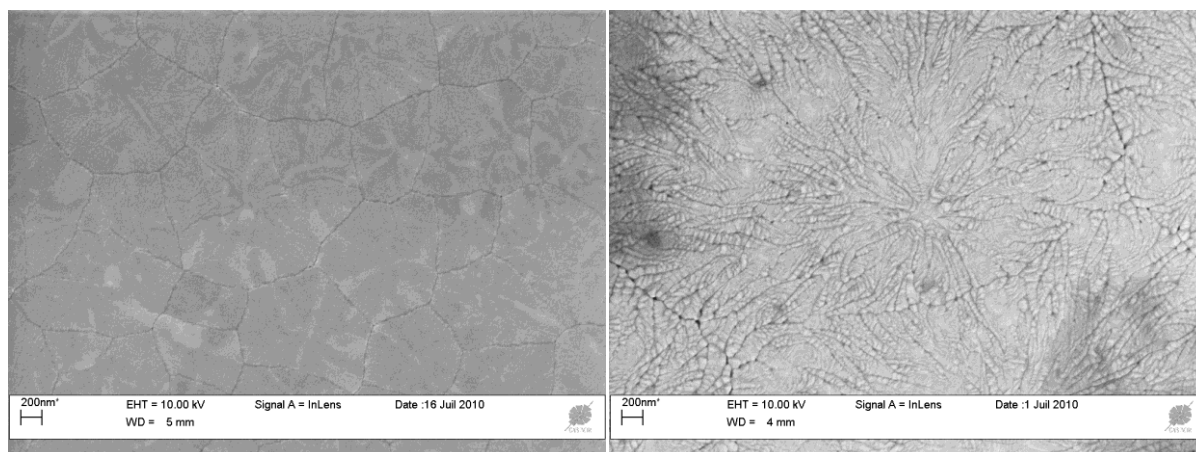


Figure 48 : Micrographies MEB de films déposés à 1,5 Pa et recuit à 700°C en four RTA à gauche et en four tubulaire à droite

On observe que la surface des films recuits en four RTA semble moins rugueuse que celle des films recuits en four tubulaire mais que la densité de craquelure par unité de surface sur les films traités thermiquement en four RTA est plus grande que celle des films traités thermiquement en four tubulaire.

Ce dernier point s'explique par le fait qu'en four RTA l'échantillon subit beaucoup plus de contraintes à l'interface lors des variations très rapides de température.

Le Tableau 7 montre la densité de craquelure en pourcentage par unité de surface en fonction de la température de recuit en four RTA.

Température de recuit (°C)	Densité de craquelure par unité de surface (%)
Non recuit	0
700	1,1
800	3,5
900	4,2

Tableau 7 : Densité de craquelure par unité de surface en % en fonction de la température de recuit en four RTA de films déposés à 1,5 Pa (incertitude de $\pm 0,5$ %)

III. Etude des propriétés optiques des films recuits

L'étude des propriétés optiques des dépôts va permettre une évaluation de la transparence, du gap optique et de l'indice de réfraction de nos couches.

Une partie importante de ces caractéristiques est basée sur des mesures ellipsométriques. Des mesures en ellipsométrie spectroscopique sur quelques échantillons nous permettront de vérifier ces paramètres. Dans une seconde partie, le gap optique et l'énergie d'Urbach seront estimés à partir des mesures spectroscopiques d'absorption en UV-visible, afin d'évaluer la densité des défauts dans le gap de nos matériaux. Ces analyses seront complétées par des mesures en photoluminescence.

A. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie

1) Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique basée sur la mesure de la modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur une surface plane. Le principe de la méthode est schématisée Figure 49.

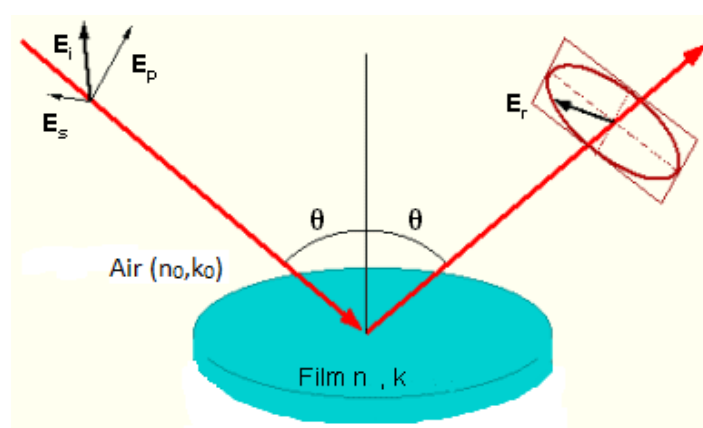


Figure 49 : Principe de l'ellipsométrie

Lorsqu'une onde plane polarisée arrive sur une surface plane avec un angle d'incidence Φ_0 une partie est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut être considéré comme la somme de deux composantes définies par rapport au plan d'incidence : l'une \vec{E}_{pi} parallèle et l'autre

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

\vec{E}_{st} perpendiculaire. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique peut être caractérisé par deux coefficients agissant sur chacune de ses composantes :

- Le coefficient de réflexion pour la composante parallèle au plan d'incidence

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta p)$$

Équation 7

- Le coefficient de réflexion pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta s)$$

Équation 8

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$, $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ. Leurs phases δp et δs correspondent au retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients. Elle s'exprime sous la forme $\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(j \Delta) = \rho$ avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ rapport des modules, Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

L'indice complexe d'un matériau a pour expression $\tilde{n} = n + jk$ où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Il peut être déduit du rapport ρ en utilisant la formule suivante :

$$(n + jk)^2 = \varepsilon_0 \sin^2 \Phi_0 \left(1 + \tan^2 \Phi_0 \left(\frac{(1 - \rho)}{(1 + \rho)} \right)^2 \right)$$

Équation 9

En pratique, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités ψ et Δ (ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). A partir de ces deux données, un ellipsomètre à une seule longueur d'onde ne permet de calculer que deux grandeurs. Ainsi dans le cas où l'échantillon est constitué par un milieu semi infini, on peut calculer son indice complexe $(n_1 + jk_1)$. Si on a une couche

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

transparente d'indice complexe (n_1+jk_1) et d'épaisseur d_1 (Figure 49) sur un substrat d'indice complexe (n_s+jk_s) connu, on ne peut déterminer que deux des trois grandeurs d_1 , n_1 et k_1 ; il faut que l'une d'entre elle soit connue. Si la couche précédente est recouverte d'une couche d'indice complexe (n_2+jk_2) et d'épaisseur d_2 (Figure 49), il faut connaître toutes les grandeurs n_s, k_s, d_1, n_1 et k_1 avec précision pour calculer deux des trois grandeurs d_2 , n_2 et k_2 . La détermination devient plus fiable.

Pour un ellipsomètre spectroscopique, les possibilités de caractérisation sont plus étendues parce qu'on dispose de couples de valeurs ψ et Δ à un grand nombre de longueurs d'onde.

a) Le modèle de Tauc-Lorentz

Le modèle de Tauc-Lorentz modélise la fonction diélectrique à partir d'une loi de dispersion basée sur un oscillateur de Lorentz (décrit par $\epsilon_{i,L}$) et la densité d'états joints de Tauc (décrit par $\epsilon_{i,T}$). La multiplication des deux parties imaginaires ϵ_{iT} et ϵ_{iL} donne une nouvelle partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans le cas de transitions interbandes ($E > E_g$), la partie imaginaire de la pseudofonction diélectrique d'un semi-conducteur amorphe peut être décrite par [48] : (Notons que ϵ_{2TL} vaut 0 pour $E < E_g$)

$$\epsilon_{iTL}(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2}$$

Équation 10

où E est l'énergie des photons, E_g le gap optique, E_0 l'énergie de résonance et C la constante d'amortissement attribuée à l'état de désordre dans le matériau amorphe. A est le préfacteur d'amplitude qui reflète la densité du matériau. Ces quatre paramètres seront utilisés lors de l'ajustement des valeurs du modèle pour déterminer les propriétés optoélectroniques des couches minces homogènes.

b) Le modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman considère que le matériau étudié se présente sous la forme d'agrégats. La spécificité de ce modèle vient du fait qu'il traite les constituants du mélange de manière équivalente, sans hypothèses préalables sur leurs proportions relatives. Cette théorie est auto-consistante, autrement dit, c'est le mélange des différents matériaux qui constitue le milieu effectif. Le nombre de phases du mélange peut excéder 2. Soient ε_i ($i=1,2,\dots$) les constantes diélectriques des constituants du mélange, respectivement en fractions f_i . La constante diélectrique effective ε du milieu, vérifie l'équation suivante pour des inclusions sphériques :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0$$

Équation 11

Cette équation est un polynôme de degré égal au nombre de constituants du mélange. Dans le cas $i=2$, utilisé couramment au cours des diagnostics ellipsométriques, $f_2=1-f_1$ et l'on devra résoudre :

$$-2\varepsilon_2 + [3f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + 2\varepsilon_2 - \varepsilon_1]\varepsilon + \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0$$

Équation 12

2) Indice de réfraction des films

La connaissance de ces valeurs est importante. En effet pour l'utilisation de nos couches pour la réalisation d'une cellule électroluminescente, il faudra adapter la nature des couches isolantes en fonction de l'indice de réfraction de la couche active pour limiter au maximum les phénomènes de réflexions aux interfaces.

a) Analyse préalable des films non recuits

La Figure 50 représente l'évolution du coefficient d'extinction k (mesurant la perte d'énergie traversant un milieu) pour des films non recuits, déposés de 1,5 à 4,5 Pa. Ces

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

valeurs ont été obtenues à partir des mesures ellipsométriques spectroscopiques, menées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, à Nantes. Le modèle utilisé ici est le modèle de Tauc-Lorentz.

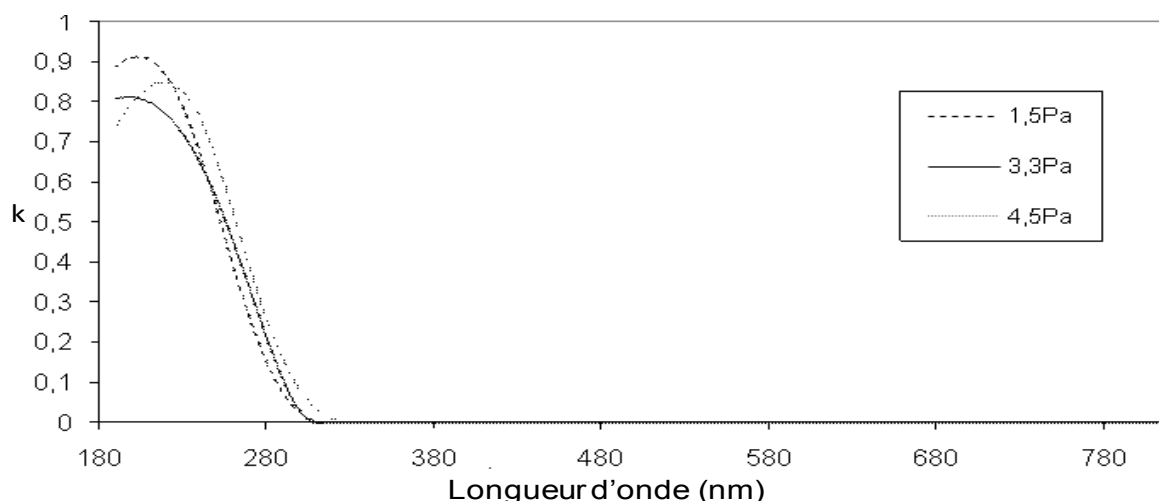


Figure 50 : Evolution de k en fonction de la longueur d'onde pour des films non recuits déposés à 1,5 ; 3,3 et 4,5 Pa

On remarque d'après cette figure, que les films sont transparents sur la gamme 320 nm – 820 nm.

Nous allons maintenant regarder les indices de réfraction obtenus pour les films non recuits à 632,8 nm. La Figure 51a) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la pression de dépôt pour des films non-recuits. La Figure 51b) montre la densité des films calculée à partir des indices de réfraction.

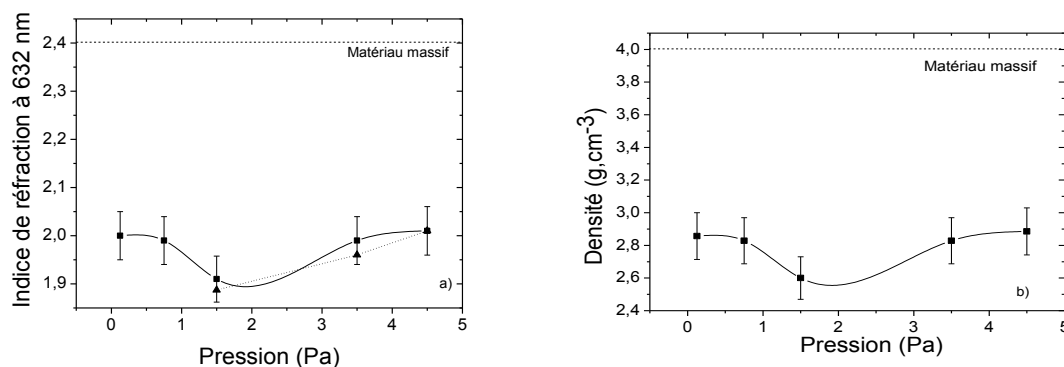


Figure 51 : a) Evolution de l'indice de réfraction des films $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ non recuits en fonction de la pression de dépôt en ellipsométrie monolongueur d'onde à 632 nm (carré) et en ellipsométrie spectroscopique sur certaines pressions (triangle) b) Densité calculée à partir des indices de réfractions

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Quelque soit la pression de dépôt utilisée l'indice de réfraction des films est inférieur à celui du matériau massif d'environ 20%. En effet, la valeur des indices de réfraction est approximativement égale à 2,0 alors que celle du matériau massif est de 2,4 à 632 nm [49]. Cette observation s'explique par le fait que les films après dépôt sont peu denses. Cela corrèle les observations faites sur l'étude des spectres RBS des films non recuits. D'ailleurs comme l'a déjà montré Y.Hou [50], on peut observer que l'indice de réfraction suit une loi inverse de la vitesse de dépôt et donc la même loi que la densité. Enfin, on remarque que les résultats obtenus sur les quelques échantillons vérifiés en ellipsométrie spectroscopiques sont en bon accord avec les résultats obtenues en ellipsométrie mono-longueur d'onde.

b) Analyse des films recuits

❖ Recuit en four RTA

La Figure 52 représente l'évolution du coefficient d'extinction pour des films recuits à 900°C en four RTA et déposés à 1,5 et 3,3 Pa. Ces valeurs ont été obtenues à partir des mesures ellipsométriques spectroscopiques.

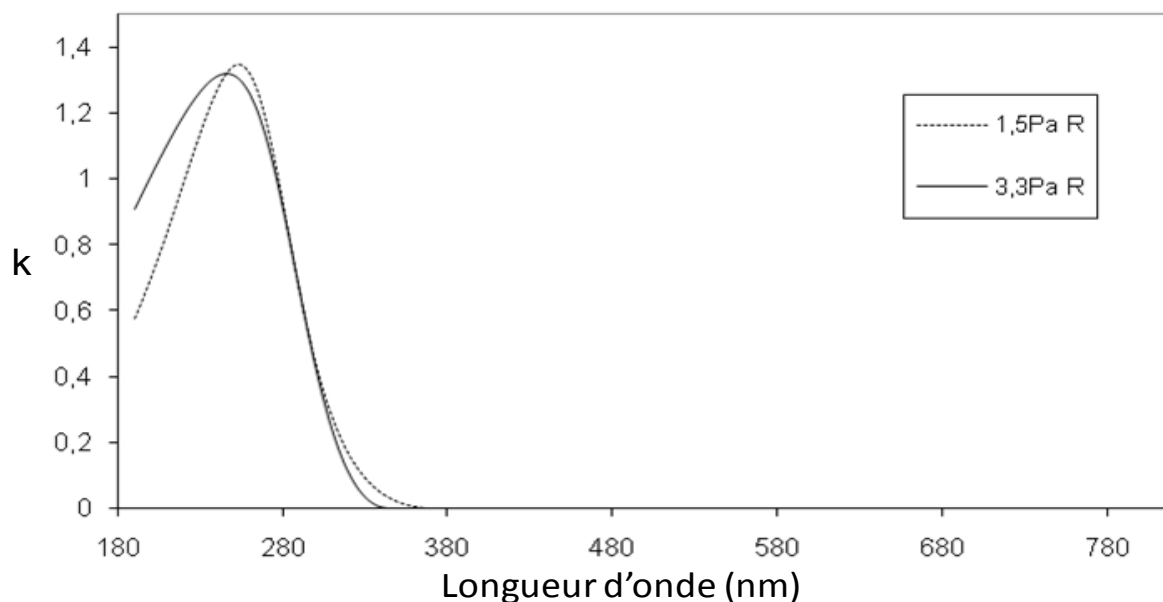


Figure 52 : Evolution de k en fonction de la longueur d'onde pour des films recuits à 900°C en four RTA et déposés à 1,5 et 3,3 Pa

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

On peut remarquer d'après cette figure que même après recuit on conserve la transparence de 340 nm à 820 nm. On peut aussi remarquer un léger décalage du coefficient d'extinction de 20 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes après recuits.

La Figure 53 représente les mesures ellipsométriques spectroscopiques pour des films déposés à 1,5 Pa et 3,3 Pa, recuits en four RTA à 900°C comparé aux mêmes films non recuits.

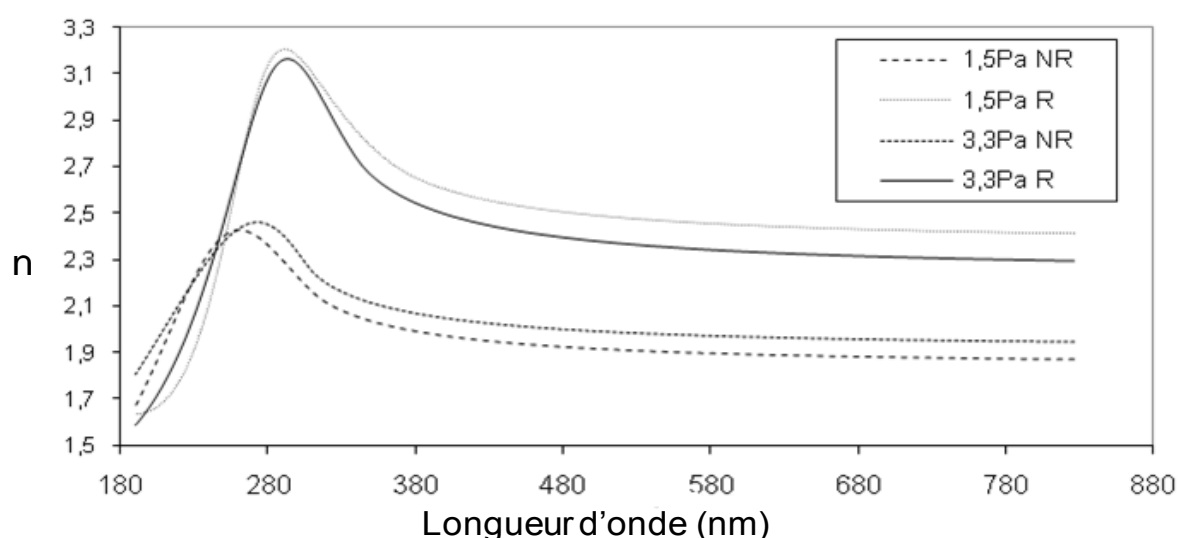


Figure 53 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des films déposés à 1,5 Pa et 3,3 Pa et recuit à 900°C en four RTA comparativement aux mêmes films non recuits

On peut remarquer une augmentation de l'indice de réfraction après recuit. Cela s'explique par une densification des films.

La Figure 54a) montre l'évolution de l'indice de réfraction de trois films déposés à 0,125 Pa, 1,5 Pa et 4,5 Pa ; recuits à différentes températures en four RTA. La Figure 54b) montre la densité des films calculée à partir des indices de réfraction.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

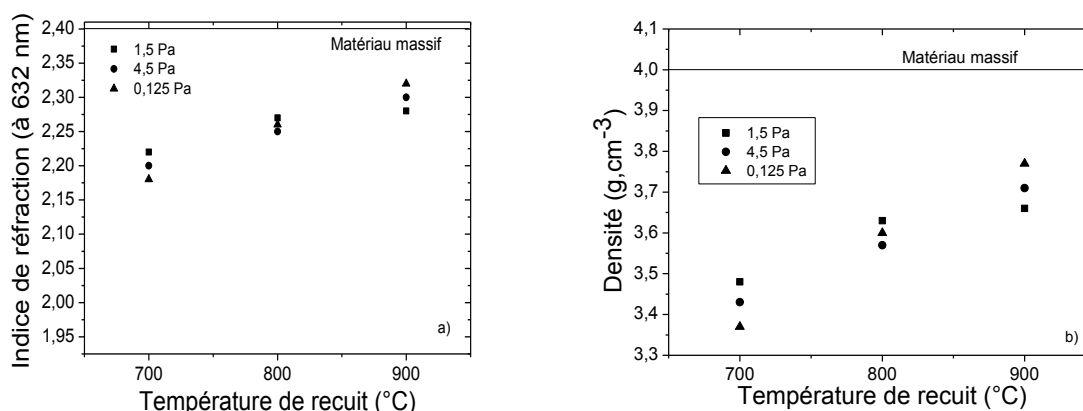


Figure 54 : a) Evolution de l'indice de réfraction pour des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés à 1,5 Pa, 4,5 Pa et 0,125 Pa en fonction de la température de recuit en four RTA b) densité calculée à partir de ces mesures

On peut constater une augmentation avec la température de recuit de l'indice de réfraction des films qui se rapproche de celui du matériau massif, ce qui correspond à une densification de ces derniers. On note également, qu'après recuit, la pression de dépôt ne semble plus avoir d'influence sur l'indice de réfraction du film.

❖ Recuit en four tubulaire

La Figure 55a) montre l'évolution de l'indice de réfraction à 632,8 nm de trois films déposés à 0,125 Pa, 1,5 Pa et 4,5 Pa ; recuits à différentes températures en four tubulaire. La Figure 55b) montre la densité des films calculée à partir des indices de réfraction.

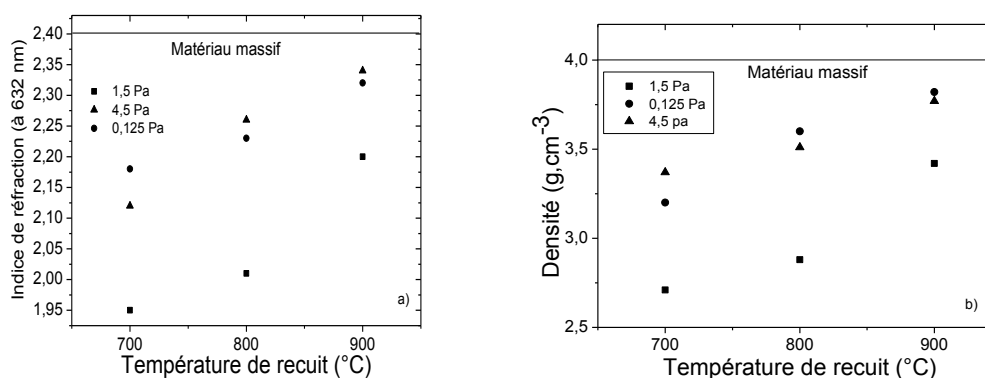


Figure 55 : a) Evolution de l'indice de réfraction à 632,8 nm pour des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés à 1,5 Pa, 4,5 Pa et 0,125 Pa en fonction de la température de recuit en four tubulaire b) densité calculée à partir de ces mesures

On observe à nouveau une augmentation de l'indice de réfraction avec la température de recuit traduisant la densification du film lors de sa cristallisation. On peut aussi remarquer que, contrairement au recuit en four RTA, la pression de dépôt utilisée lors de la réalisation des couches va engendrer une propriété que la couche gardera même après recuit. En effet, la Figure 55a montre que l'indice de réfraction de la couche déposée à 1,5 Pa reste inférieur à celui des couches déposées à 0,125 Pa et 4,5 Pa. On constate également que l'indice de réfraction des films déposés à 0,125 Pa et 4,5 Pa évolue de environ 2 à 2,3 respectivement lorsqu'ils sont non recuits et recuits à 900° C ; alors que l'indice de réfraction du film déposé à 1,5 Pa évolue quand à lui de environ 1,91 à 2,15 lorsqu'il est non recuit et recuit à 900° C. Ces dernières informations nous montrent que même si les films se densifient avec la température de recuit, leur densité initiale garde une influence. Ainsi un film de plus faible densité avant recuit gardera une plus faible densité par rapport aux autres films après recuit en four tubulaire, et présentera donc un indice de réfraction plus petit.

Les densités observées avec les deux types de four restent inférieures à celle du matériau massif. On pourrait penser que cela pourrait être lié à des films peu cristallisés. Mais en fait, les craquelures que l'on a pu observer précédemment induisent beaucoup de vide dans le film et donc il est tout à fait normal de ne pas trouver une densité correspondant à CaTiO_3 massif (4 g.cm^{-3}).

3) Conclusion

Les mesures ellipsométriques nous ont permis d'évaluer l'indice de réfraction de nos couches à 632,8 nm. On a pu remarquer que l'indice de réfraction augmentait avec la température de recuit. Nous avons pu relever des valeurs comprises entre 2,1 et 2,35.

B. Analyse des films par spectrométrie d'absorption UV-visible

1) Rappels concernant les bandes d'énergies dans les matériaux amorphes et cristallins

Les fonctions de distribution des états d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins ont été décrites par de nombreux auteurs [51,52]. La Figure 56 montre très

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

schématiquement la différence de distribution de densité d'états entre une structure cristalline et une structure amorphe [53].

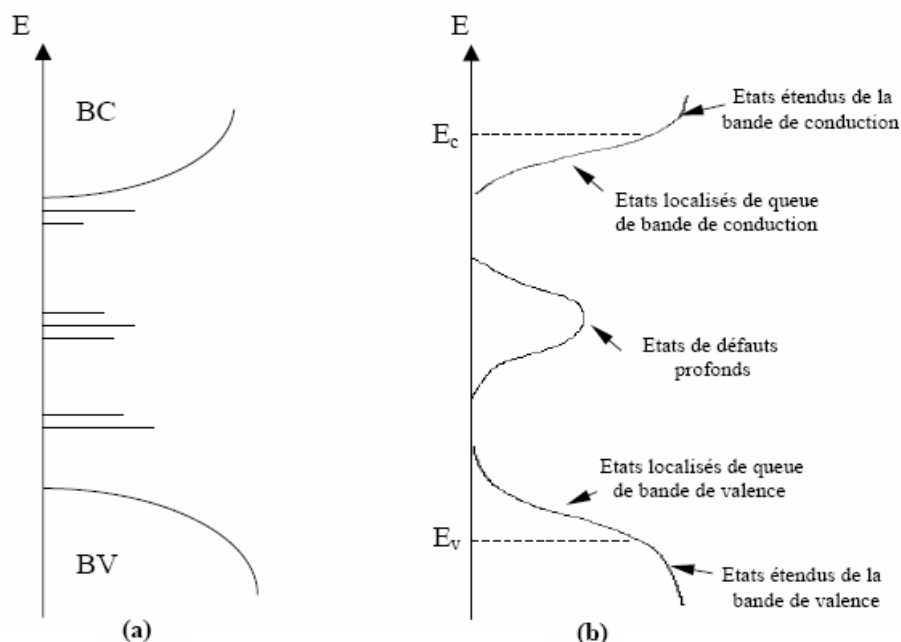


Figure 56 : Distribution de la densité d'état dans : a) une structure cristalline et b) une structure amorphe

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes peut être prévue grâce à la théorie de Bloch. Les différents types de défauts qu'on peut rencontrer dans ce type de structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites (Figure 56). Dans un réseau amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance disparaît mais un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. La structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau.

2) Principe de mesure

Les mesures d'absorption UV-visible vont nous permettre d'obtenir la valeur du gap optique de nos couches. Ces mesures nous permettront aussi d'accéder de manière

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

qualitative aux défauts dans la bande interdite du matériau. Cela nous permettra de choisir les conditions de synthèse adaptées pour limiter au maximum la quantité de défauts.

Le gap optique E_g , correspond à l'énergie qui sépare les bandes de valence et de conduction. Cette grandeur peut être appréhendée par des mesures d'absorption. La détermination de cette quantité est importante car elle permet de prévoir si certaines applications dans le domaine de longueur d'onde étudié, sont possibles. La détermination de E_g par spectroscopie d'absorption UV-visible, a pour principal intérêt la détermination des queues de bande susceptibles d'être présents dans la bande d'énergie interdite des matériaux semi-conducteurs amorphes ou cristallins. Nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Perkin Elmer, à double faisceau, dans la gamme 200-900 nm.

3) Gap optique des films

Nous étudierons principalement dans cette partie l'influence de la température de recuit et du type de four utilisé sur les spectres de transmission optique des films.

La Figure 57 représente les spectres de transmission UV-visible caractéristiques de films déposés à 1,5 Pa et recuits à différentes températures en four tubulaire.

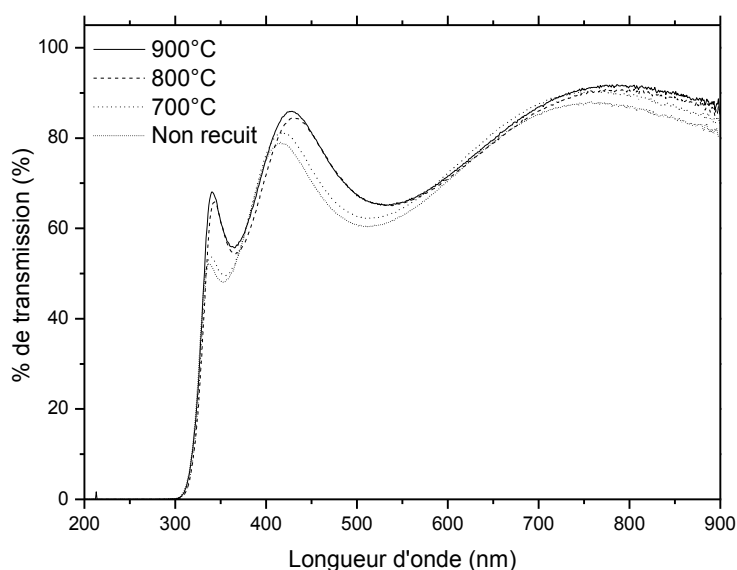


Figure 57 : Spectres de transmission UV-visible de couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la température de recuit en four tubulaire pour des couches déposées à 1,5 Pa

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

On peut constater que quelque soit la température de recuit, les films possèdent un très haut degré optique de transmittance (>85%) dans le domaine du visible en accord avec les mesures ellipsométriques spectroscopiques. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 330 nm, correspond à l'absorption dans $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ entre la bande de valence et la bande de conduction. On peut remarquer que la transmission augmente légèrement avec une augmentation de la température de recuit. Ce type d'observation rejoint la littérature [54]. Ce phénomène est lié là encore à la densification du matériau.

Pour déterminer le gap optique E_g à partir des spectres précédents, nous avons utilisé la loi de Tauc [55] qui est la plus communément employée [53,56]. Cette loi est définie par la relation :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Équation 13

avec

A une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe

α le coefficient d'absorption

E_g le gap optique du matériau

Et n un coefficient dépendant du type de transition (ici $n=2$, le gap étant indirect dans CaTiO_3) [57]

La Figure 58 représente les différentes valeurs obtenues pour les films déposés à différentes pressions et traités thermiquement à différentes températures et cela avec les deux types de four.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

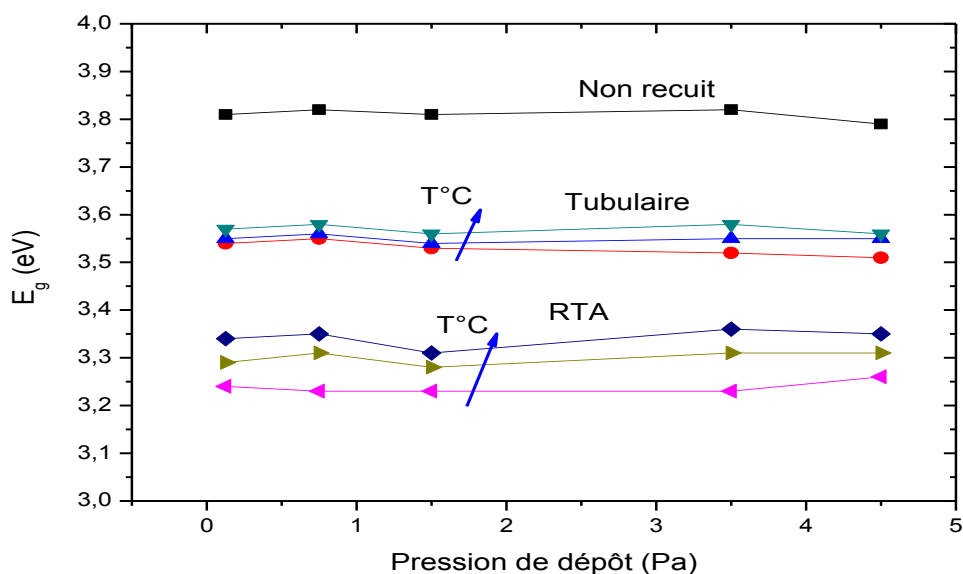


Figure 58 : Valeurs du gap optique pour des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction des pressions de dépôt, des températures de recuits et du type de four utilisé

La première chose que l'on peut observer est que systématiquement les valeurs de E_g sont supérieures à 3,0 eV. Cela confirme à nouveau que tous nos films sont transparents dans le visible. Cela peut paraître anodin comme remarque, mais elle a son importance, puisque cette propriété permettrait d'obtenir des cellules électroluminescentes complètement transparentes. Avant toute chose, il faut noter que le gap optique de CaTiO_3 cristallisé est de 3,57 eV [40,58,59]. D'après la Figure 58 on peut noter que la valeur du gap semble assez liée à la cristallisation du film, augmentant avec la température de recuit.

On peut aussi remarquer d'après la Figure 58 que les recuits en four tubulaire nous permettent d'obtenir un gap optique très proche de 3,57 eV. On note par ailleurs une différence notable de la valeur du gap selon que le film ait été traité au four RTA ou au four tubulaire : les gaps optiques sont plus faibles dans le cas des films traités en four RTA (autour de 3,2-3,3 eV). Une explication possible à ces résultats pourrait être à relier avec la rugosité de surface, qui est très différente selon le type de traitement réalisé. Ce point a déjà été souligné par P. Daniel qui a pu établir une corrélation entre rugosité et gap [60]. Le fait que le gap optique soit inférieur lorsque le film est recuit au four RTA pourrait s'expliquer par le fait que les films recuits au four RTA présente plus de craquelures.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

On remarque que les valeurs de gap optiques pour les films non recuits sont nettement supérieures à celle des films recuits. En effet cette valeur passe de 3,8 eV en moyenne pour des films non recuits à 3,52 eV en moyenne pour des films recuits à 700°C en four tubulaire. Ce phénomène, déjà observé par P.Daniel [60] sur un autre matériau, serait lié à des défauts.

4) Etude coefficient d'Urbach

L'énergie de queue d'Urbach E_μ est un autre paramètre, caractéristique du désordre dans le matériau. Elle peut être déterminée à partir des spectres UV-visible. Cette énergie est liée aux largeurs des queues de bandes de valence et de conduction et dépend de l'absorption du matériau selon la loi suivante [55]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_\mu}\right)$$

Équation 14

La Figure 59 représente les valeurs obtenues de E_μ pour quelques films.

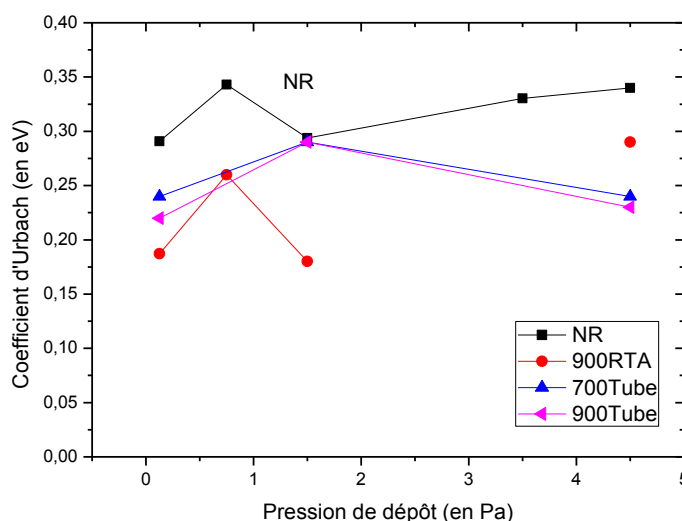


Figure 59 : Valeurs du coefficient d'Urbach obtenues pour des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposées à différentes pression en fonction des températures de recuit en four tubulaire

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

La Figure 59 montre que le traitement thermique tend à diminuer considérablement la valeur de E_{μ} . Cela est en parfait accord avec une réduction du désordre et de la densité de défauts avec l'augmentation du taux de cristallisation de la couche. On peut aussi remarquer que de manière générale le coefficient d'Urbach des films recuit en four RTA est légèrement plus faible que ceux recuit en four tubulaire. Cela signifie qu'il y a moins de désordre dans les films recuits en four RTA significatifs d'une meilleure cristallisation des films en four RTA.

C. Propriétés de photoluminescence des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

1) Appareillage

Le principe d'acquisition des spectres d'émission et d'excitation est présenté sur la Figure 60. Les spectres ont été réalisés en mode continu.

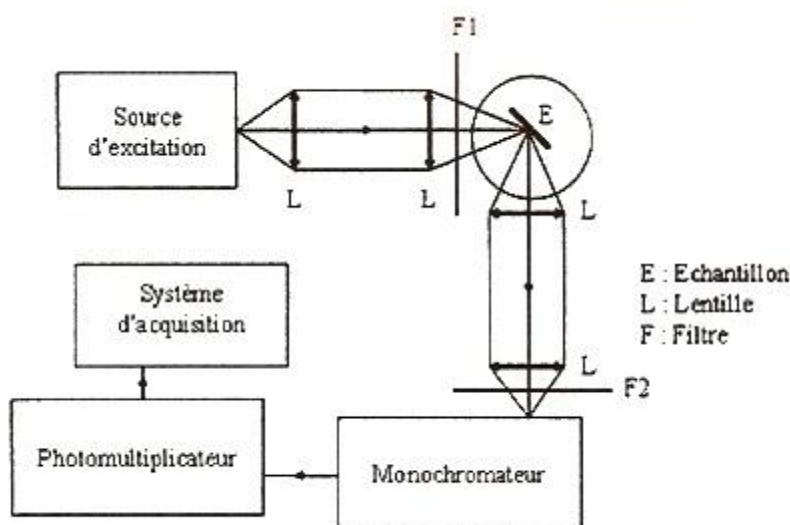


Figure 60 : Représentation schématique du dispositif des spectres d'émission et d'excitation

Un monochromateur (TRIAX 180, SPEX – Jobin Yvon) équipé d'une lampe au xénon est utilisé comme dispositif d'excitation dans la gamme de longueurs d'ondes 200-1200 nm. Le rayonnement incident est focalisé sur l'échantillon sous un angle de 45° en règle générale par un collimateur de deux lentilles. Le rayonnement de luminescence est analysé à 90° , par

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

un monochromateur (TRIAX 550, Horiba Jobin Yvon) équipé d'un photomultiplicateur dans le cas des spectres d'excitation et d'une caméra CCD dans le cas des spectres d'émission.

2) Photoluminescences des films recuits

La Figure 61 représente le spectre d'émission caractéristique pour un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four RTA et en four tubulaire pour une excitation de 330 nm.

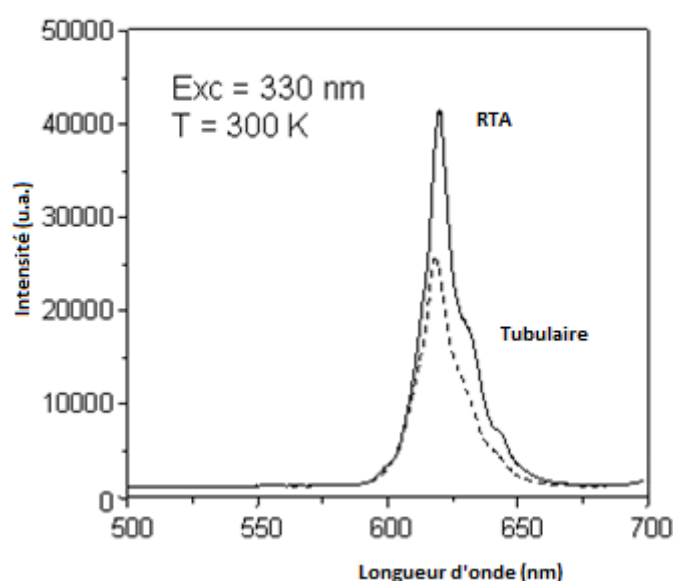


Figure 61 : Spectre d'émission d'un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four RTA et en four tubulaire pour une excitation de 330 nm.

L'allure du spectre correspond à celle observée dans une étude antérieure [5]. Il nous permet de confirmer que nos couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sont bien photoluminescentes et que la signature observée est bien caractéristique du praséodyme dans la matrice $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [5] avec une émission rouge unique centrée sur 620 nm. On remarque que le recuit en four RTA apporte une plus forte intensité de luminescence et un spectre relativement mieux résolu. Cela est sans doute lié au meilleur état de cristallisation observé pour ces films.

L'intensité de la photoluminescence (évaluée comme l'aire intégrée du spectre de la sonde d'émission) augmente de manière significative avec la température de recuit du film (Figure 62).

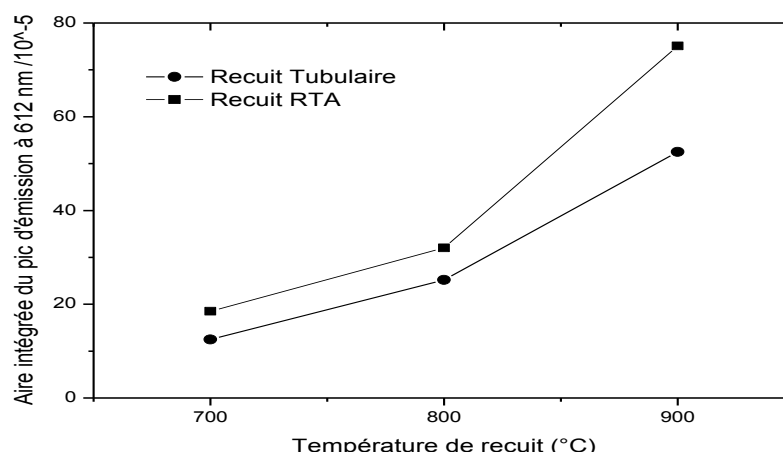


Figure 62 : Evolution de l'aire intégrée du pic d'émission rouge en fonction de la température de recuit en four tubulaire pour un film déposé à 1,5 Pa

Cette observation est systématique pour tous les films testés. Elle s'interprète essentiellement par une augmentation du taux de cristallisation du film.

IV. Etudes des propriétés électriques des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

A. Généralités

1) La structure MOS

Une capacité MOS consiste en une couche isolante déposée sur un matériau semi-conducteur, avec une électrode métallique superposée, appelée grille, et un contact ohmique appliqué sur la face du semi-conducteur (Figure 63).

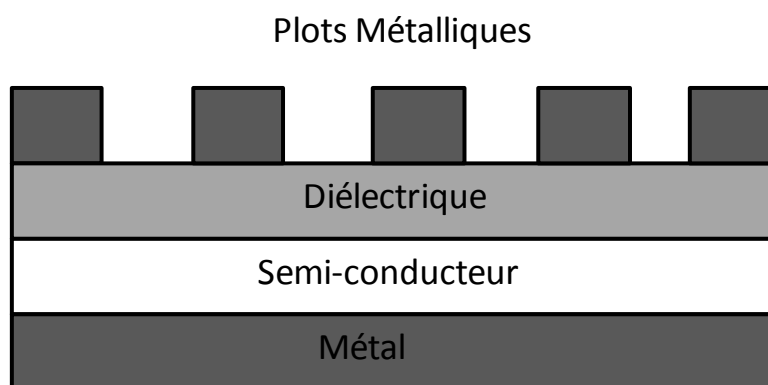


Figure 63 : Schéma de principe d'une capacité MOS

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Le diélectrique doit être suffisamment épais pour ne pas laisser passer le courant et suffisamment mince pour permettre une courbure des bandes dans le semi-conducteur. Une épaisseur de 100nm à 200nm est un bon compromis. Ces conditions sont essentielles pour le fonctionnement des circuits intégrés MOS.

2) L'interface idéale Semi-conducteur/isolant

Un diélectrique idéal sous forme cristalline ou amorphe est caractérisé par les propriétés électriques suivantes : pas de porteurs de charges libres, pas de charges fixes et pas de distribution de charges d'espace ionique ou électronique. Protégé des perturbations dues aux hautes énergies, il doit supporter seulement un champ électrique induit par polarisation et une polarisation non rémanente.

A la différence des contacts métal-semi-conducteur, un contact entre un isolant idéal et un semi-conducteur ne doit pas perturber ou modifier la courbure de la bande de la surface du semi-conducteur en l'absence d'excitation électrique, optique ou thermique.

Une interface idéale isolant-semi-conducteur ne doit pas contenir de défaut dans son réseau. L'interface doit représenter une barrière d'énergie haute pour l'injection d'électrons à hauts champs électriques, l'excitation optique ou thermique dans le semi-conducteur. Elle doit être mécaniquement stable et chimiquement neutre. De manière générale l'interface entre deux matériaux a une structure discontinue en raison de l'existence de liaisons pendantes.

En réalité il y a systématiquement présence d'interface et de charges piégés. Les mesures capacité-tension permet de tester les couches et d'avoir accès à certaines de ces informations.

3) Les mesures C(V)

La structure MOS idéale est définie de la façon suivante :

- la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur est nulle
- l'oxyde est un diélectrique parfait
- l'interface isolant-semi-conducteur est parfaite (pas de charges fixes, ni d'états d'interface)

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

La Figure 64 représente l'ensemble de la caractéristique $C(V)$ dans le cas d'un semi-conducteur de type n. On y distingue trois zones, que l'on peut décrire en suivant un balayage en tension des valeurs positives vers les valeurs négatives.

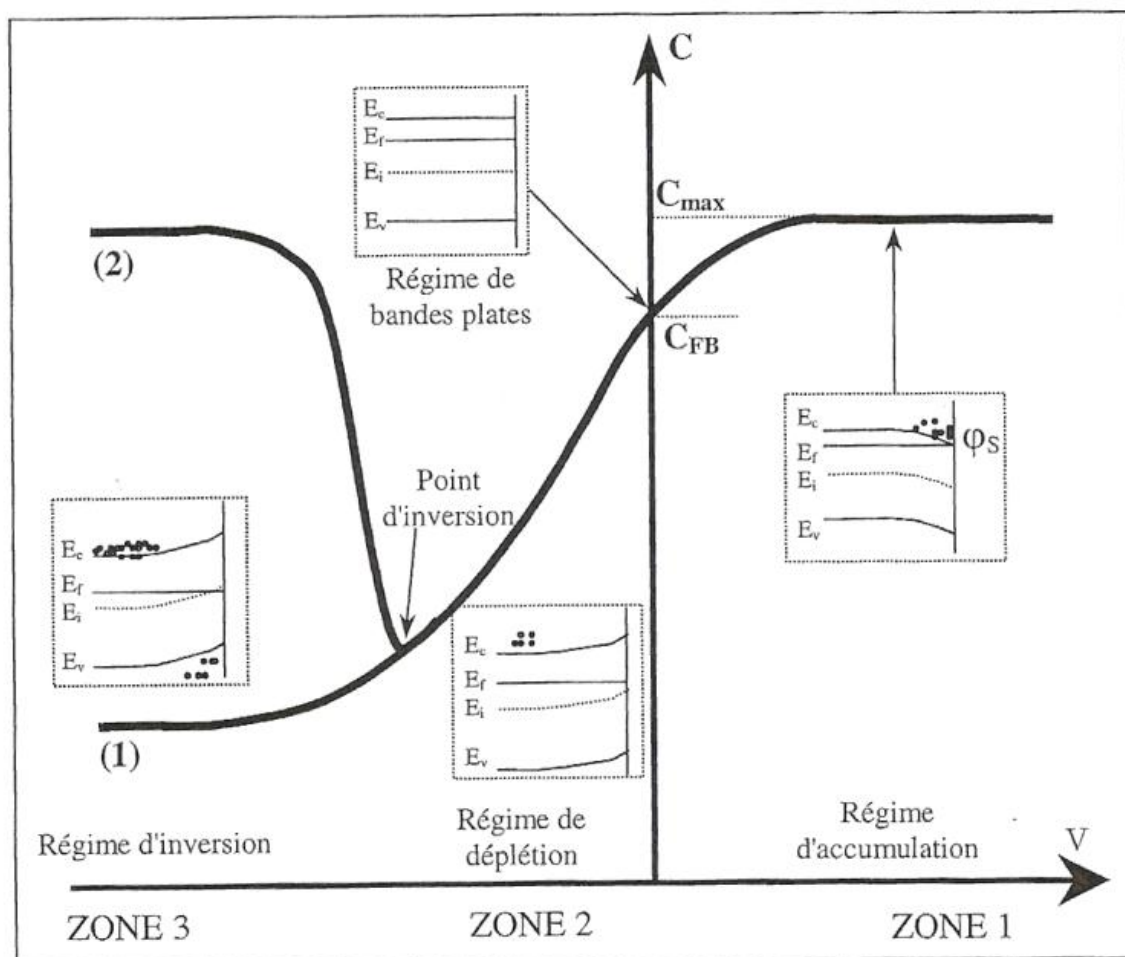


Figure 64 : Courbe $C(V)$ caractéristique d'une capacité MOS (semi-conducteur de type n). Sont également représentées sur ce graphe, les structures de bande du semi-conducteur en fonction de la tension appliquée

Dans la zone 1 : une tension positive est appliquée sur la grille (potentiel du semi-conducteur mis à la masse). Les électrons porteurs majoritaires du semi-conducteur sont attirés vers l'interface isolant-silicium. Si l'on mesure la capacité de la structure, la valeur trouvée est alors gale à celle de l'isolant seul, $C_{\max} = AC_{\text{ox}}$: c'est le régime d'accumulation.

Lorsque la tension appliquée devient négative, zone 2, les porteurs majoritaires du semi-conducteur sont repoussés vers l'intérieur du volume semi-conducteur et créent ainsi une zone de charge d'espace dont la largeur augmente avec la tension appliquée. C'est le régime de désertion ou encore de dépeuplement. Si l'on mesure la capacité de la structure,

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

on obtient en fait une combinaison en série de l'isolant C_{ox} et de celle du semi-conducteur C_{sc} d'où :

$$C = \frac{C_{sc} \cdot C_{ox}}{C_{sc} + C_{ox}}$$

Équation 15

C_{sc} varie avec la largeur de la zone de charge d'espace. On a donc la capacité C de la structure qui diminue avec la tension appliquée. C diminue jusqu'à tendre vers une valeur minimum C_{min} obtenue lorsque l'épaisseur de la zone déplétée dans le semi-conducteur se trouve au même niveau que le niveau de Fermi intrinsèque (c'est-à-dire que les quantités d'électrons et de trous sont égales).

Si on applique une tension encore plus négative (zone 3) ayant atteint une largeur limite de la zone de charge d'espace, on commence à accumuler les porteurs minoritaires positifs à l'interface isolant-silicium. Si le taux de génération-recombinaison de ces porteurs ne suit pas le signal alternatif de mesure, la capacité mesurée, dite capacité d'inversion C_i , ne varie plus en fonction de la polarisation et correspond à la valeur C_{min} . C'est la branche haute fréquence (1) de la Figure 64. Dans le cas contraire, on retrouve la capacité d'accumulation comme l'indique la branche basse fréquence (2). En effet, lorsque la tension est suffisamment négative, la capacité différentielle de la couche d'inversion dépasse largement C_{ox} et la capacité totale tend vers C_{ox} asymptotiquement.

Dans la pratique, les structures MOS s'écartent de ce schéma idéal qui doit être corrigé en tenant compte des propriétés réelles de la structure MOS.

4) Mesure capacitive sur structure MOS réelle

Il existe trois facteurs qui perturbent le comportement théorique décrit précédemment. Ceux sont :

- La présence de charges dans l'isolant que ce soient des charges de volumes ou des porteurs injectés par les électrodes
- La présence d'états d'interfaces au contact isolant-semi-conducteur
- La différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur

Ces paramètres modifient la courbe théorique ainsi que le représente la Figure 65.

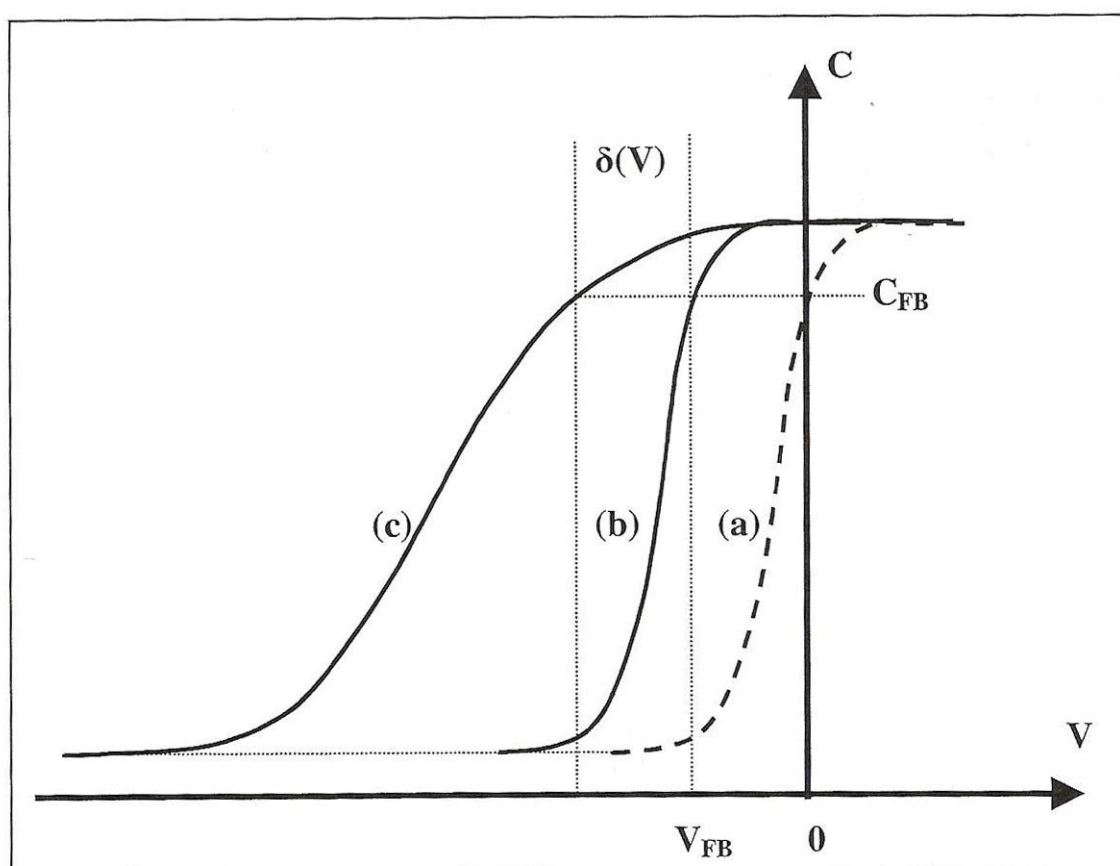


Figure 65 : Modification de la courbe $C(V)$ théorique en présence de charges et d'états d'interface
a) Idéale

b) Réelle avec présence de charges à l'interface mais $Q_{interface}=0$
c) Réelle avec présence de charges et d'états d'interface $Q_{interface}\neq 0$

Le déplacement de la courbe réelle par rapport à la courbe théorique peut être repéré par la tension de bandes plates V_{FB} . La Figure 65 présente la modification de la caractéristique $C(V)$, haute fréquence, en présence de charges et d'états d'interface. On retiendra (pour un substrat de type n) qu'une charge négative déplace la courbe $C(V)$ vers les tensions positives tandis qu'une charge positive déplace la courbe vers les valeurs négatives de la tension. Cette technique permet donc de caractériser la présence d'impuretés dans l'isolant.

5) Extraction des paramètres

Les mesures $C(V)$ sont réalisées en superposant à une polarisation continue (V_G) sur la grille, un signal alternatif supérieur à 10 kHz et de faible amplitude (de l'ordre de quelques dizaines de millivolts). Les mesures s'effectuent depuis l'accumulation vers l'inversion. Dans

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

notre étude nous avons pris une fréquence de 1 MHz correspondant à la valeur généralement prise pour éviter un transfert de charge entre les états de surface et le semi-conducteur et une amplitude de 30 mv [61].

A partir de la mesure de la capacité en fonction de la tension de polarisation de la grille, on peut extraire les informations suivantes : la capacité minimum C_{\min} , la capacité de l'isolant C_{ox} donc la constante diélectrique de l'isolant, le dopage du substrat, la capacité de bandes plates donc la tension de bandes plates, la densité de charges piégées.

-Etant connu la capacité de l'oxyde, la surface des capacités et l'épaisseur de l'oxyde, on peut en déduire la constante diélectrique de l'isolant suivant la formule :

$$\epsilon_{ox} = \frac{C_{ox} t_{ox}}{\epsilon_0}$$

Équation 16

Avec t_{ox} l'épaisseur de l'isolant, S la surface des capacités et ϵ_0 la permittivité du vide.

-En supposant qu'aucun courant ne circule à travers la structure MOS, le dopage N_D du semi-conducteur se déduit de la capacité d'inversion :

$$N_D = \frac{4}{\epsilon_{sc} \epsilon_0} \frac{kT}{q} \left(\frac{C_{ox} + C_{sc}}{C_{ox} C_{sc}} \right)^2 \ln \frac{N_D}{n_i}$$

Équation 17

Avec ϵ_{sc} la permittivité du semi-conducteur et n_i la concentration intrinsèque du semi-conducteur.

-la capacité de bande plate C_{FB} est définie par la relation suivante :

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox} + \left(\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{sc}} \right) \sqrt{\frac{kT \epsilon_{sc}}{N_D q^2}}}$$

Équation 18

-la tension de bande plate V_{FB} est déterminée par une simple lecture de la courbe $C(V)$ à la capacité C_{FB} .

B. Mesures C-V

1) Système de mesure

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et l'Automatique (LASMEA) de Clermont-Ferrand. Le système est composé de deux pointes permettant d'appliquer la tension et de mesurer la capacité le tout dans une cage de Faraday. La Figure 66 représente un schéma du système de mesure.

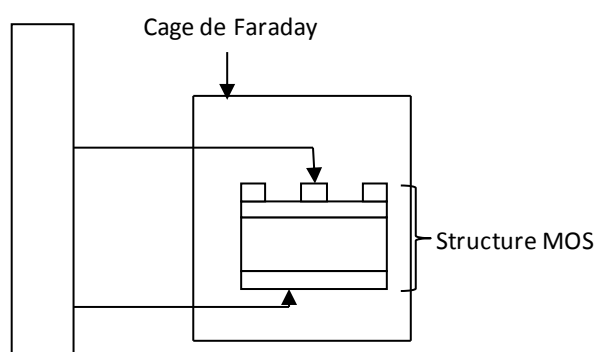


Figure 66 : Schéma du système de mesure des C(V)

On voit sur ce schéma le support des mesures C(V), avec les deux pointes de mesures dont une (celle qui applique V_g) est en contact avec un plot métallique de la structure MOS. Sous cette structure que l'on veut étudier, on place un isolant recouvert de laque d'argent (conducteur). C'est sur ce conducteur en contact avec le métal du matériau MOS que l'on pose la deuxième pointe (masse).

2) Constante diélectrique k

La Figure 67 représente l'évolution du C_{max} en fonction de la pression de dépôt pour toutes les conditions de recuits.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

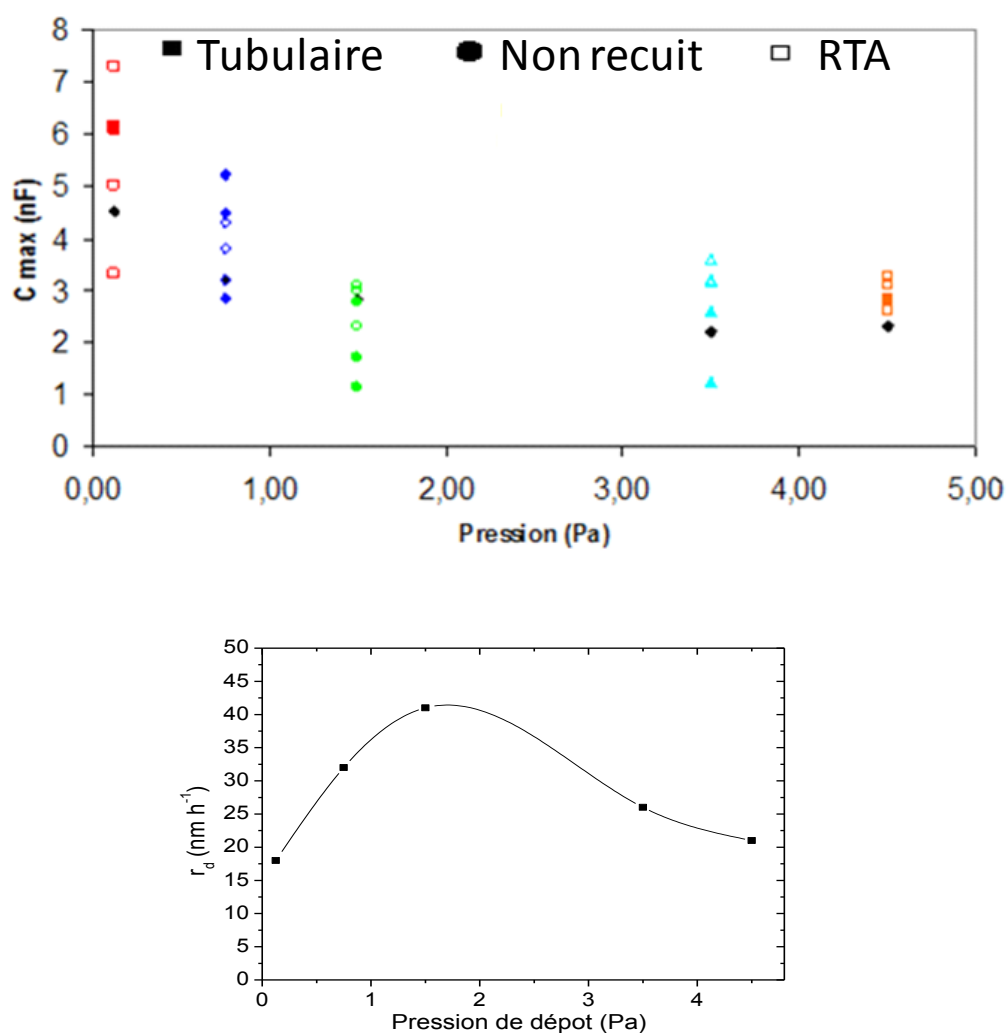


Figure 67 : En haut évolution du C_{\max} pour toutes les couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt, en bas rappel sur la vitesse de dépôt

Plusieurs observations peuvent être faites sur cette figure. Notons tout d'abord que la valeur de C_{\max} mesuré pour un même film dépend de l'épaisseur du film. On voit que l'évolution du C_{\max} suit une loi inverse à celle de la vitesse de dépôt et donc qu'on obtient une valeur minimale pour une pression de dépôt de 1,5 Pa. On remarque aussi que plus la pression augmente, plus la dispersion des C_{\max} diminue. Plus la pression de dépôt augmente, plus on tend vers une valeur fixe de C_{\max} en fonction des conditions de recuits. Ces variations de C_{\max} semblent donc davantage liées à des variations d'épaisseur que des variations de la valeur de k . La valeur de C_{\max} dépendant fort de l'épaisseur, il faut déterminer celle-ci précisément. Pour cela nous avons effectué des mesures ellipsométriques des films caractérisés électriquement. Nous avons pu constater une certaine variation d'épaisseur sur

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

les échantillons. Il est donc important de noter qu'il y a une assez grande incertitude sur la valeur de k ainsi déterminée.

La Figure 68 représente l'évolution de la constante diélectrique k en fonction de la pression de dépôt pour toutes les conditions de recuits.

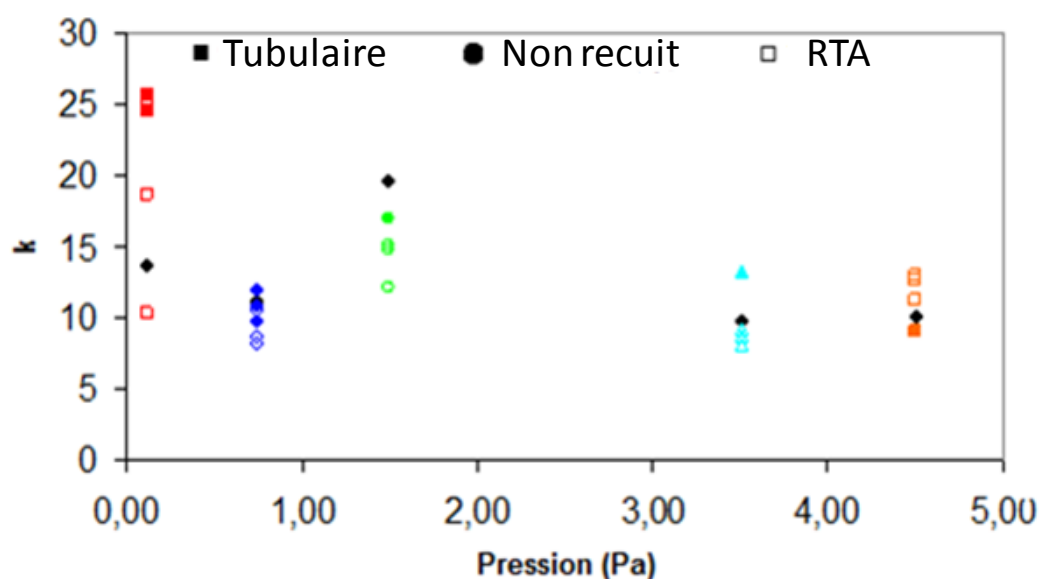


Figure 68 : Evolution de la constante diélectrique k pour toutes les couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt

La première chose que l'on peut observer est la valeur assez basse de la constante diélectrique. En effet nous observons des valeurs entre 10 et 25 alors que pour une couche de CaTiO_3 des valeurs supérieures à 100 à 10 kHz sont annoncées dans la littérature [62].

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence :

- 1) la présence de dopant dans le film
- 2) l'utilisation d'une fréquence de 1 MHz lors de nos mesures
- 3) la faible densité de nos films par rapport au matériau massif
- 4) la présence d'un composé d'interface de plus faible constante diélectrique

Nous avons donc vérifié toutes ces hypothèses.

Une étude antérieure sur des films de SrTiO_3 a montré qu'un dopage supérieur à 5% atomique engendrait une perte de 20 à 25% de la constante diélectrique. Mais dans cette étude, il est précisé que pour des dopages inférieurs au pourcentage atomique il n'y a

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

aucune modification de la valeur de k [63]. On ne peut donc pas expliquer l'écart observé sur la valeur de la constante diélectrique par la présence de dopant dans le film.

Pour vérifier la deuxième hypothèse, nous avons effectué pour certains échantillons des mesures à 10 kHz, les résultats sont reportés dans le Tableau 8. On remarque que pour ces quelques mesures effectuées, la constante diélectrique des films varie de 13 à 44. On confirme bien que l'utilisation d'une fréquence de 1 MHz peut expliquer en partie les valeurs faibles obtenues précédemment. On peut noter toutefois que cela ne peut pas expliquer à lui seul cette différence.

Pression (Pa)	Température (°C)	k à 10 kHz	n	$k_{\text{calculée}}$	E_{SiO_2} (nm)
0,125	700	44	2,2	86	7
	800	28	2,2	86	15
0,75	700	13	1,7	50	39
	800	15	1,9	64	17
	900	18	2,0	71	13
1,5	700	27	2,0	71	9

Tableau 8 : Valeurs de k , de n obtenues à 10 kHz pour des films déposés à 0,125 Pa et 0,75 Pa et recuit en four tubulaire et valeurs de k calculée en prenant en compte la densité et épaisseur d'une interface de $\text{SiO}_2(E_{\text{SiO}_2})$ obtenue par calcul.

Pour vérifier la troisième hypothèse, nous avons déterminé, à partir des mesures des indices de réfraction, le pourcentage de CaTiO_3 (par opposition à du vide) présent dans les films, noté $\%\text{CaTiO}_3$. Nous avons ensuite considéré que la valeur attendue pour k n'était pas 100 mais pouvait se calculer par :

$$K_{\text{cal}} = \frac{\%\text{CaTiO}_3}{100} * k_{\text{littérature}}$$

Équation 19

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 8. On remarque qu'on obtient des valeurs de k de 50 à 86. La densité permet donc d'expliquer en partie l'écart sur les valeurs obtenues mais cela ne suffit toujours pas.

La dernière hypothèse pour expliquer l'écart sur la valeur de k est la présence d'un composé d'interface. En considérant que le composé d'interface forme une deuxième capacité $C_{\text{interface}}$ en série avec la capacité du film (C_{film}), on en déduit que la capacité mesurée C_{mes} suit la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{\text{mes}}} = \frac{1}{C_{\text{film}}} + \frac{1}{C_{\text{interface}}}$$

Équation 20

On peut alors déduire l'épaisseur de ce composé d'interface grâce à la relation :

$$\frac{d_{inter}}{d_{tot}} = \frac{k_{lit} - k_{mes}}{k_{lit} - k_{inter}} * \frac{k_{inter}}{k_{mesuré}}$$

Équation 21

Avec d_{tot} l'épaisseur totale du film

k_{inter} : la constante diélectrique du composé d'interface considéré (5 pour SiO_2 et 25 pour TiO_2)

k_{mes} : la constante diélectrique mesurée

k_{lit} : la constante de CaTiO_3

d_{inter} : l'épaisseur de l'interface

Les résultats obtenus dans l'hypothèse d'une interface d'oxyde de silicium sont représentés dans le Tableau 8. On remarque que ces calculs semblent indiquer que si le composé à l'interface était un oxyde de silicium, son épaisseur serait comprise entre 10 nm et 40 nm ce qui est complètement plausible. Nous avons également fait ce calcul en considérant une interface de TiO_2 , conformément aux observations faites en spectroscopie Raman, mais cela conduit à des épaisseurs du même ordre de grandeur que celle du film, ce qui est impossible.

On ne peut pas tirer des valeurs de k obtenues une influence des conditions de dépôt et de recuit. Par contre elles semblent prouver de manière indirecte la présence d'un composé à l'interface différent du matériau du film ayant une constante diélectrique proche de 5.

3) Allure des courbes $C(V)$

Il existe trois zones sur une courbe $C(V)$ (Figure 64). L'une de ces zones est particulièrement intéressante pour les informations qualitatives qu'elle peut apporter. C'est la zone de déplétion, elle nous permet d'avoir des informations qualitatives sur les défauts dans la structure MOS.

La Figure 69 représente les courbes $C(V)$ obtenues pour un film déposé à 0,125 Pa et recuit à différentes températures en four tubulaire. Toutes les courbes ont été normalisées par rapport à leur C_{max} pour une meilleure comparaison.

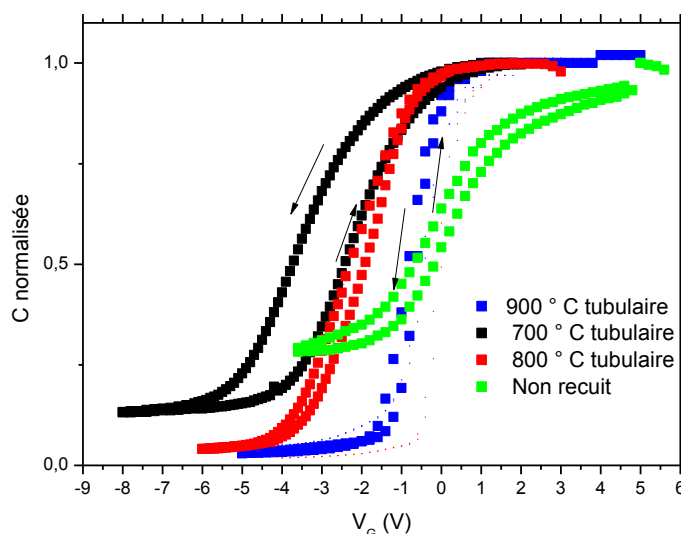


Figure 69 : $C(V)$ obtenue pour un film déposé à 0,125 Pa pour différentes températures de recuit en four tubulaire

On voit que lorsque la température de recuit augmente, la zone de déplétion devient plus pentue. Or comme dit précédemment l'allure de la pente de la zone de déplétion est directement liée à la densité d'états d'interfaces. Une augmentation de cette pente confirme donc la diminution des défauts à l'interface $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ -substrat.

Deuxièmement, on peut constater qu'avec l'augmentation de la température de recuit, la zone de déplétion tend vers 0 V. En utilisant la méthode de Castagné [64], il a été possible de déterminer la densité de charge fixe Q_f/q à partir de la tension de bande plate V_{FB} . Les mesures $C(V)$ des films non recuits possèdent une faible pente dans la zone de déplétion dans un domaine de tension positif. Cela correspond à une densité de charge fixe négative de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} . On peut aussi noter la présence d'hystérésis indiquant la présence de défauts au sein de la structure MOS. Après recuit, il y a un décalage des courbes vers les tensions négatives, une augmentation de la pente dans la zone de déplétion et une diminution de la largeur de l'hystérésis dans le cas de hautes températures de recuit. Cela est significatif d'une diminution de la densité de défauts dans la structure MOS. En effet, l'interface entre la couche mince et le substrat devient moins franche. Plus la température est importante, plus l'énergie fournie à l'échantillon est grande favorisant ainsi la migration des éléments au niveau de l'interface. Cela permet de diminuer la quantité de défauts à l'interface. La position de la zone de déplétion par rapport à zéro étant reliée à la densité de charge dans le film. On peut conclure en disant que plus la température de recuit est

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

importante plus la densité de charge dans le film est basse. Donc, les propriétés électriques de nos couches sont meilleures lorsque la température de recuit est grande.

On obtient ainsi des valeurs de Q_f/q d'environ $+0,5 - 1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ce passage de valeurs négatives à des valeurs positives a été reporté dans la littérature par Houssa et collaborateurs sur des films de ZrO_2 [65]. Ce phénomène a été expliqué en considérant l'introduction de charges positives pendant la phase de recuit par la passivation de liaisons pendantes par de l'hydrogène [66,67].

La Figure 70 représente les courbes $C(V)$ obtenue pour un film déposé à 3,5 Pa et recuit à 700°C en four tubulaire et en four RTA. Toutes les courbes ont été normalisées par rapport à leur C_{max} pour une meilleure comparaison.

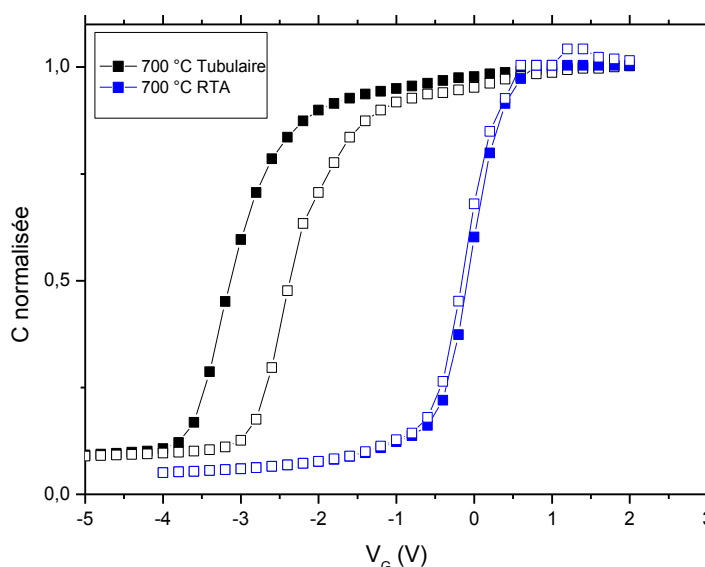


Figure 70 : $C(V)$ obtenue pour un film déposé à 3,5 Pa et recuit à 700°C en four tubulaire et en four RTA

On remarque ici que l'utilisation du four RTA permet d'améliorer les propriétés électriques des films par rapport à un traitement au four tubulaire. Sur l'ensemble des conditions, Q_f/q passe de quelques 10^{12} cm^{-2} pour des recuits en four tubulaire à quelques 10^{11} cm^{-2} pour des recuits en four RTA. De plus dans le cas de recuit en four RTA, l'hystérésis est fortement réduite et la densité d'état d'interface est plus faible. Cependant on ne sait pas actuellement si ces améliorations observées en RTA sont dues à une différence de structure ou de cristallisation du film lui-même ou bien à un effet différent de ce type de recuit sur la nature et l'épaisseur du composé d'interface.

C. MESURES I-V

1) Principe de la mesure

Le principe de la mesure $I(V)$ est d'appliquer sur le métal d'une structure MOS une tension croissante entre 0 et environ 100 volts suivant une rampe en escalier fixée et de mesurer le courant de fuite qui traverse le diélectrique. Les tensions appliquées peuvent aller jusqu'à induire le claquage du matériau. La tension de claquage est une caractéristique des matériaux diélectriques qui définit la différence de potentielle maximale qui peut être appliquée à un matériau avant qu'il ne devienne conducteur.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un électromètre Keithley 6430 relié à un ordinateur, ce qui permet de lancer les manipulations automatiquement grâce au logiciel LabTracer.

2) Résultats expérimentaux

Lors du fonctionnement de la cellule électroluminescente, au-delà de la tension d'allumage, la couche active « claque », c'est-à-dire qu'elle laisse passer un courant injecté via les défauts profonds aux interfaces avec les matériaux à forte constante diélectrique tandis que ces derniers restent isolants. Il ne faut cependant pas que ce « claquage » soit semblables à ceux observer classiquement dans les matériaux isolants, type oxyde de silicium, c'est-à-dire irréversible. C'est ce que nous allons étudier au travers des mesures $I(V)$. La Figure 71 représente les courbes $J(E)$ déduites de ces mesures.

J et E sont déterminés de la manière suivante :

$$J = \frac{I}{S} \quad E = \frac{V}{d}$$

Équation 22

Avec I l'intensité mesurée, S la surface des plots, V la tension appliquée et d l'épaisseur du film.

REALISATION PAR PVD ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

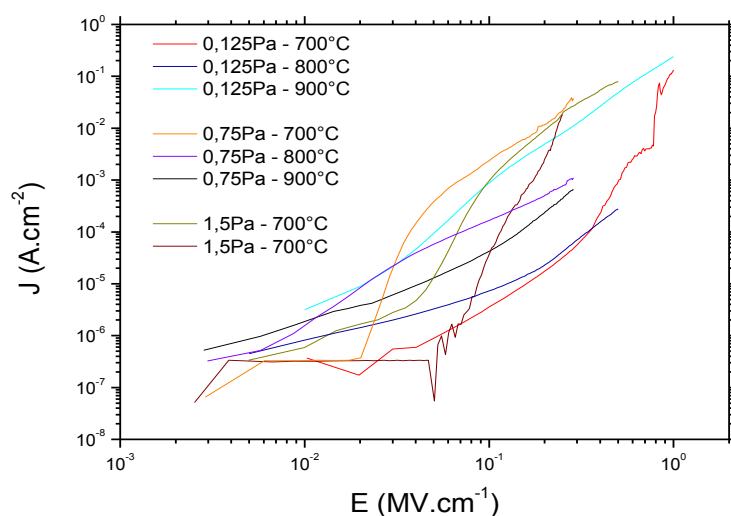


Figure 71 : Courbes $J(E)$ obtenue des films recuits en four tubulaire (à 700, 800 et 900°C) et déposés à 0,125 ; 0,75 et 1,5 Pa

On ne peut pas dégager sur le Figure 71 de tendance sur l'allure des courbes en fonction des conditions de dépôts et de recuits des films. Cependant on observe aucun claquage franc de nos films et ce jusqu'à un champ électrique appliqué de 1 MV.cm^{-1} , bien qu'on observe une augmentation de la densité de courant avec l'augmentation du champ électrique. Des mesures $I(V)$ successives sur une même structure présentent des allures similaires, notamment à faible champ. La densité de courant reste faible ($10^{-7} - 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$). L'augmentation de la densité de courant observée à plus fort champ est donc réversible et n'entraînent pas de détérioration du film, ce qui valide les possibilités d'utilisation de ce matériau dans des applications d'électroluminescence.

PARTIE 4 : Conclusion

Nous avons montré dans cette partie, qu'il était possible de déposer des couches de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par PVD. Les compositions chimiques obtenues sont très proches de celles de la cible utilisée. Il a été mis en avant que la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur des couches dépendaient fortement de la pression de dépôt utilisée. Nous avons aussi montré qu'un traitement thermique de 15 minutes en four RTA semble être suffisant pour obtenir des films cristallisés dans la forme orthorhombique nécessaire à la photoluminescence en comparaison aux 6 heures minimum nécessaires dans le cas de l'utilisation d'un four tubulaire classique.

Après traitement thermique, les films possèdent des propriétés optiques légèrement inférieures mais assez proches de celles du matériau massif. Nous avons également montré que le traitement thermique en four RTA est très intéressant pour optimiser les propriétés électriques puisque nous avons mis en évidence une réduction de la densité de charge fixe et de l'hystérésis plus importante qu'après un traitement thermique en four tubulaire.

L'analyse Raman, nous a aussi permis de mettre en avant la présence de titanite et de TiO_2 dans certains films.

Il est aussi important de noter que l'analyse des constantes diélectriques de nos films nous a permis de mettre en avant la probable présence d'un composé d'interface entre le substrat et le film. Ce composé pourrait être un oxyde de silicium, d'après nos simulations. Mais la présence d'un oxyde de titane ou d'un composé plus complexe n'est pas à exclure.

Enfin, on peut dire que les mesures $I(V)$ ont mis en avant le fait que les films supportaient un fort champ électrique sans subir de dommage irréversible.

*CHAPITRE III : ETUDE PROSPECTIVE
DE NOUVELLES SUBSTANCES
ACTIVES POUR DISPOSITIFS
ELECTROLUMINESCENTS*



ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

CHAPITRE III : ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS137

I. Introduction141

II. Synthèse et caractérisation de phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$143

A. Introduction..... 143

B. Synthèses et caractérisation des poudres 144

1) Méthode de synthèse..... 144

2) Caractérisation par diffraction des rayons X..... 146

3) Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence..... 148

a) Dispositifs expérimentaux..... 148

b) Résultats expérimentaux..... 152

iii. Etude des spectres d'émission 152

iv. Etude des spectres d'excitation 153

v. Dépendance en température 155

vi. Mécanismes de relaxation mis en jeu 158

III. Synthèse et caractérisations des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Ln = La, Gd, Y, Lu)160

A. Synthèse des composés 160

B. Etude structurales des composés 160

C. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence..... 161

1) Spectres d'émission et d'excitation des composés..... 161

2) Etude de la dépendance en température de la photoluminescence des composés..... 165

IV. Discussion167

V. Synthèses et caractérisations des phases CaTiO_3 codopées Pr^{3+} et Bi^{3+}171

A. Introduction..... 171

B. Synthèse et caractérisation des composés 173

C. Propriétés de photoluminescence 174

1) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 174

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

2) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$	176
D. Discussion	180
VI. Vers le perfectionnement d'un modèle prédictif	183
A. Approche basée sur le facteur de tolérance de Goldschmidt (t)	184
B. Approche basée sur le modèle ionique de Zaanen, Sawatsky et Allen (modèle dit ZSA).....	188
VII. Conclusion	191

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

I. Introduction

Comme précisé en début de ce mémoire, H. Takashima et collaborateurs ont montré qu'il était possible de réaliser une cellule multicouche électroluminescente utilisant comme substance active $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [6]. Par ailleurs, Xusheng Wang [68] ont mis en évidence des effets électro-mecano-optique dans des céramiques $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{BaTiO}_3$ biphasés ($\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ tétragonale et $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ orthorhombique) dans lesquelles il est possible d'émettre de la lumière par électroluminescence, photoluminescence et par simple compression. Ces deux études nous montrent la pertinence d'utiliser $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ comme substance active pour une cellule électroluminescente et laisse penser que d'autres substances dans le même type de système (les titanates pérovskites) peuvent être intéressantes, soit pour réaliser des revêtements déposés par PVD, soit pour réaliser des céramiques électroluminescentes qui pourraient être utilisées comme pixel rouge dans des systèmes d'affichage électroluminescente RGB. De plus, il nous est apparu intéressant d'étudier les mécanismes de relaxation de la luminescence de divers composés dopés au praséodyme afin de pouvoir ajuster la couleur émise en fonction de la matrice hôte. Car comme annoncé dans la partie 1, il est possible d'obtenir plusieurs couleurs d'émission visibles pour l'ion Pr^{3+} , essentiellement du rouge ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) et du bleu ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) et, dans une moindre mesure du vert ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$). Cela permettrait à partir d'un même type de matériau d'obtenir des couleurs différentes, voire même un mélange de couleur permettant l'obtention d'une couleur se rapprochant du blanc.

On peut aussi noter le potentiel intéressant d'un codopage au bismuth permettant d'après Jia et collaborateurs [69] de sensibiliser considérablement la luminescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice CaTiO_3 .

En partant du principe que les derniers processus de relaxation conduisant à la luminescence sont similaires en photoluminescence et en électroluminescence, nous allons étudier différentes poudres susceptibles d'avoir un fort potentiel comme couche active dans une cellule électroluminescente. Nous étudierons les mécanismes de relaxation de ces différentes poudres en corrélation avec le modèle IVCT. Deux autres approches, pour le moment très préliminaires, seront introduites en contrepoint du modèle semi-empirique

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

« IVCT », l'objectif étant toujours de pouvoir se doter d'un modèle permettant le design de matériaux luminescents pour des applications en photo- ou en électroluminescence.

II. Synthèse et caractérisation de phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

A. Introduction

Dans une recherche prospective de nouvelles phases titanates de structure pérovskite, dopées par l'ion Pr^{3+} , nous nous sommes intéressés à la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en choisissant les compositions suivantes $x = 0,3 ; 0,7$ et 1 .

Ce type de solution solide, de même que des solutions solides plus complexes dans le système $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été étudiées par le passé et ont permis de dégager quelques résultats intéressants, potentiellement transférables pour une application en électroluminescence.

Sur le système $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, il est fait mention par Jia et collaborateurs [70] d'une augmentation notable de l'intensité de l'émission rouge de l'ion Pr^{3+} lorsque x est supérieur ou égal à $0,6$, avec un maximum à $x = 0,7$ (soit $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$). Ce phénomène a été expliqué sur la base d'arguments structuraux, considérant qu'un changement de composition chimique s'accompagnait d'un changement de structure. Les pérovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sont en effet cubiques (P_{m3m}) pour $1 \leq x \leq 0,95$, quadratiques ($I_{4/mcm}$) pour $0,9 \leq x \leq 0,65$, orthorombiques (B_{mmb}) pour $0,6 \leq x \leq 0,45$ et de nouveau orthorombiques (P_{nma}) pour $0,4 \leq x \leq 0$. Cependant, il faut noter que les modifications structurales restent minimales. Dans cette même étude, il est mentionné par ailleurs la présence d'une contribution depuis le niveau 3P_0 pour $x \geq 0,7$, celle-ci étant maximale, et pratiquement aussi intense que la composante rouge dans la phase de composition $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Si ce résultat était avéré, il pourrait conduire au développement de sources électroluminescentes dans lesquelles les trois couleurs bleue ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$), rouge ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) et vert ($^3P_0 \rightarrow ^3H_5$) pourraient se combiner pour former une couleur relativement proche du blanc.

B. Synthèses et caractérisation des poudres

1) Méthode de synthèse

Un procédé de synthèse basé sur la voie solide, en incluant une étape d'homogénéisation des réactifs en milieu liquide a été développé au laboratoire [3]. Nous avons utilisé ce procédé de synthèse car celui-ci présente de nombreux avantages :

- par rapport aux techniques de chimie douce par voie sol-gel
 - faible coût des réactifs
 - durée de synthèse relativement courte
 - procédé facile à mettre en œuvre
- par rapport à la voie solide classique
 - gain en homogénéité du mélange des réactifs

Les grandes étapes du procédé sont illustrées sur la Figure 72.

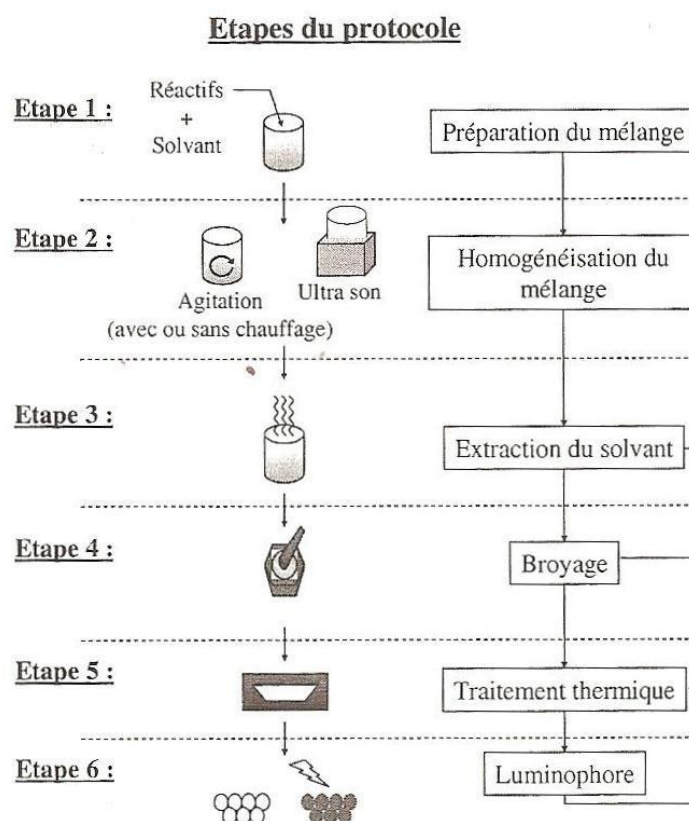


Figure 72 : Mode opératoire d'une synthèse par voie solide

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

Le solvant utilisé est l'éthanol et les précurseurs de calcium, de strontium, de titane, d'aluminium et de praséodyme choisis sont :

- le carbonate de calcium : CaCO_3
- le carbonate de strontium : SrCO_3
- l'oxyde de titane : TiO_2
- l'oxyde de praséodyme : Pr_6O_{11}
- l'oxyde d'aluminium Al_2O_3

Le taux de dopage a été fixé à 0,2 mol% pour tous les échantillons. La compensation de charges a été effectuée par le remplacement de 0,2 mol% de Ti^{4+} par des ions Al^{3+} .

L'intérêt d'utiliser un solvant réside dans le fait de pouvoir gagner en précision et en reproductibilité sur l'introduction de teneurs très faibles en dopants et de répartir statistiquement ces espèces dans le milieu.

Les poudres ont été préparées en mélangeant les réactifs en proportions stœchiométriques.

Le mélange réactionnel est homogénéisé par agitation à température ambiante pendant 20 minutes. Une sonification de 10 minutes, dans le but de désagglomérer les amas pulvérulents, est effectuée. Cette étape est suivie d'un séchage sous vide à l'évaporateur rotatif.

Les avantages de cette procédure par rapport aux autres techniques de chauffage sont multiples. Le principe est de diminuer la température d'ébullition des solvants et de faciliter leur extraction par la création d'un vide dans l'ensemble du dispositif. Un bain thermostaté asservi par un régulateur à affichage digital nous permet d'avoir un contrôle sur la température. Après séchage, une étape de broyage s'est avérée incontournable pour obtenir un matériau monophasé en fin de synthèse. Cette étape est réalisée classiquement dans un mortier et de manière manuelle. La calcination est réalisée ensuite en deux temps en nacelle d'alumine :

- un traitement thermique à 950 °C sous air pendant 10 h dans un four à moufle

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

- un broyage puis une deuxième calcination à 1200 °C sous air pendant 6 h dans le même four

2) Caractérisation par diffraction des rayons X

Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes représentés sur la Figure 73 confirment la pureté et la structure attendue des phases.

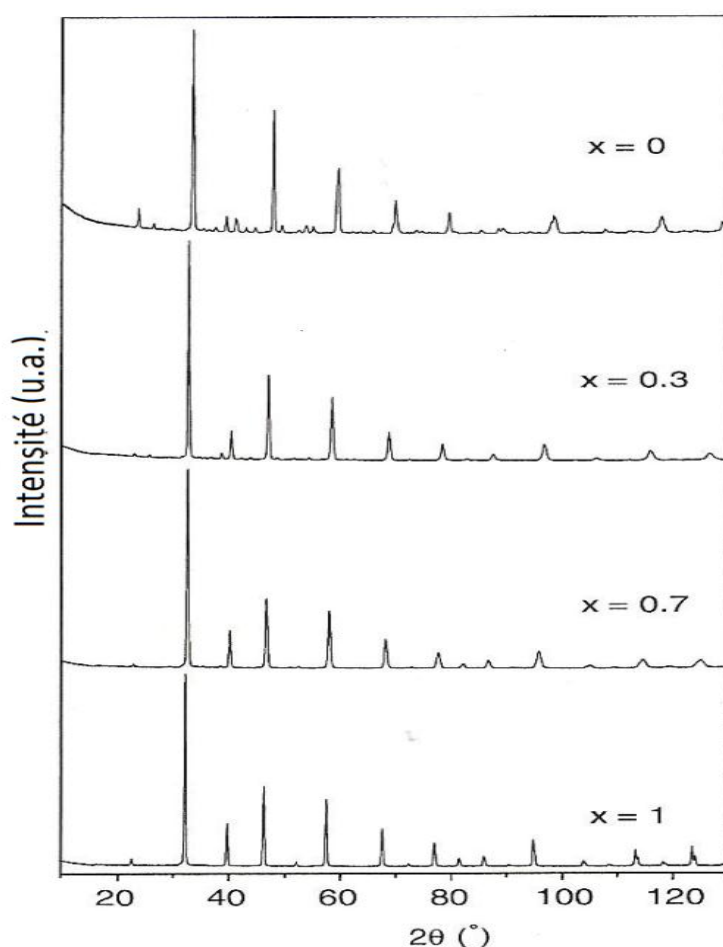


Figure 73 : Diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à température ambiante

Les diffractogrammes des phases $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été affinés par la méthode Rietveld à l'Université de Parme, en utilisant le programme MAUD. Le silicium a été utilisé comme standard externe de calibration. Pour la composition $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, les paramètres suivants ont été obtenus dans le groupe d'espace P_{bnm} : $a = 5,4353(4) \text{ \AA}$; $b = 5,4579(4) \text{ \AA}$; $c = 7,7151(7) \text{ \AA}$ et $V = 228,87(3) \text{ \AA}^3$ (facteur de reliabilité de 7%)

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

Ces résultats correspondent à un volume de maille tout à fait cohérent avec la composition nominale. Pour la composition $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, l'affinement Rietveld a été plus difficile à réaliser, en raison notamment d'une composition nominale très proche de la composition de transition de phase $B_{\text{mmb}} - I_{4/\text{mcm}}$. Le diffractogramme a été affiné dans les deux groupes d'espace et dans chacun des cas, le facteur de reliabilité a été supérieur à 16% ($a = 7,723(1) \text{ \AA}$; $b = 7,758(5) \text{ \AA}$; $c = 7,752(6) \text{ \AA}$ et $V = 464,5(5) \text{ \AA}^3$ dans le cas d'une phase B_{mmb} pour laquelle le meilleur facteur de reliabilité est obtenu). Il n'a de fait pas été possible de confirmer la stœchiométrie de ce composé par cette méthode. Celle-ci a en revanche été confirmée sur plusieurs grains de matière par l'intermédiaire d'une analyse EDX en microscopie électronique à balayage. Dans la suite de l'étude, nous avons considéré que les compositions chimiques des poudres étaient conformes aux compositions nominales. Sur cette base, une sélection des paramètres cristallographiques caractérisant ces différentes phases est donnée dans le Tableau 9.

x	Groupe d'espace	Distance Min(Pr-Ti) (Å)	Distance moyenne oxygène/alcalino-terreux (Å)	Angles Ti-O-Ti (°)	Fiche ICSD
0	<i>Pbnm</i>	3,172	2,624	156	96258
0,3	<i>Pbnm</i>	3,303	2,732	164	94569
0,7	<i>I4mcm</i>	3,352	2,738	176	94574
1	<i>Pm3m</i>	3,380	2,760	180	94573

Tableau 9 : Quelques propriétés structurales des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ à température ambiante

Ces données ont été extraites des bases de données cristallographiques ICSD. Pour chaque phase, le numéro de la fiche ICSD correspondante utilisée est mentionné. Les grandeurs indiquées dans le tableau restent indicatives mais rendent bien compte d'une augmentation régulière de la plus petite distance séparant les ions titanates du site occupé par les ions alcalino-terreux au fur et à mesure que x augmente ; en bon accord avec le fait que les ions Sr^{2+} sont plus gros que les ions Ca^{2+} .

3) Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

a) Dispositifs expérimentaux

Les spectres d'excitation ont été réalisés en utilisant une lampe xenon monochromatique comme source d'excitation (TRIAX 180 Jobin-Yvon/Horiba) et un monochromateur équipé d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928 pour la détection (TRIAX 550 Jobin-Yvon/Horiba).

Les spectres d'émissions ont été réalisés en utilisant une caméra CCD refroidie par azote liquide.

Les enregistrements en mode pulsé ont été réalisés en utilisant deux types de lasers pulsés : un laser à azote pulsé à 25 Hz (Jobin-Yvon LA04) fonctionnant à fréquence fixe (337 nm, pour des pulses de 8 ns de largeur spectrale 1 cm^{-1}) et un laser à colorants (Continuum ND60) pompé par un laser YAG :Nd (Continuum Surelite I-10) doublé en fréquences (taux de répétition 10 Hz, pulses de 8 ns et de largeur spectrale $0,1 \text{ cm}^{-1}$). Ce dernier laser est accordable en fréquence et permet de réaliser des spectres d'excitation de haute résolution dans le domaine d'accordabilité des colorants utilisés.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

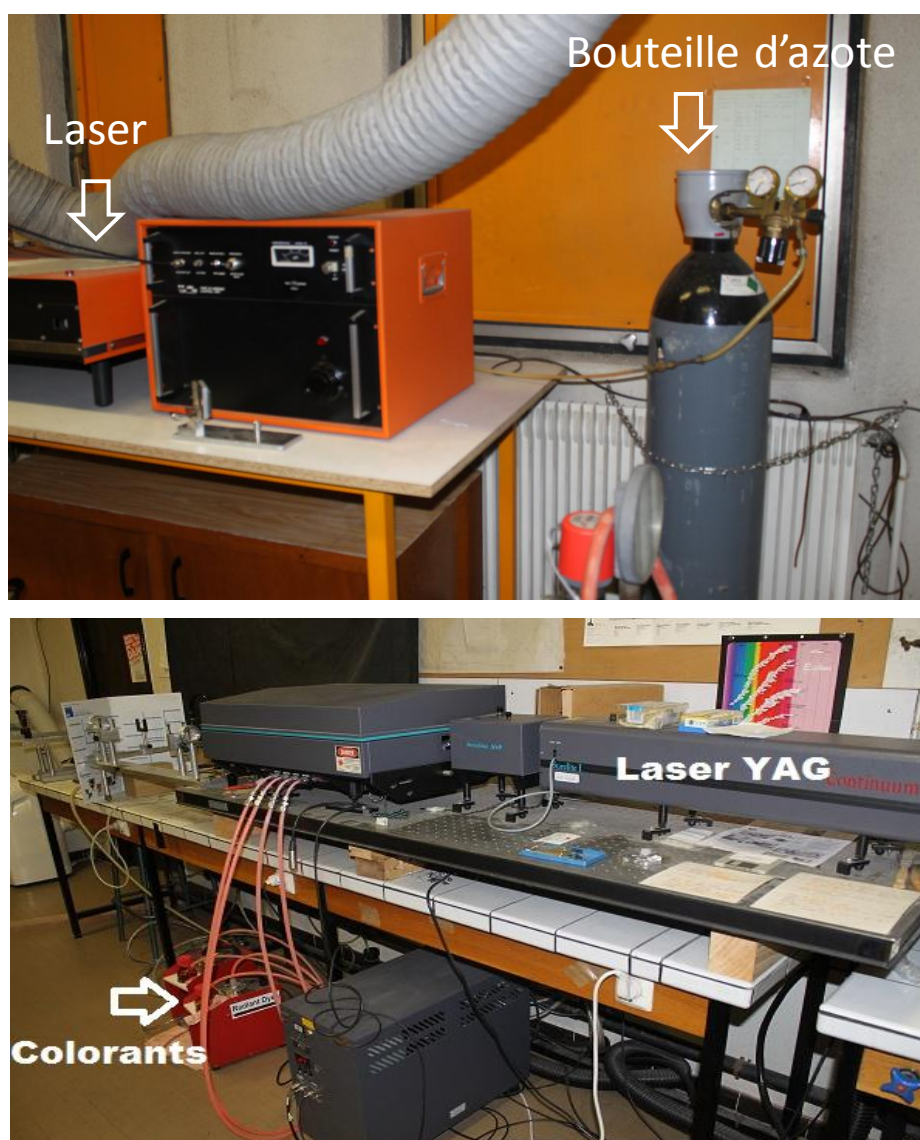


Figure 74 : Photographie du laser à azote (en haut) et du laser YAG :Nd (en bas)

Dans ce travail, nous avons utilisé essentiellement des mélanges de rhodamines 590 – 610 et 610 – 640 pour une excitation sélective dans les composantes Stark du niveau 1D_2 du praséodyme (domaine rouge). Pour une excitation dans le niveau 3P_0 (domaine bleu), une cellule Raman remplie sous 30 bars d'hydrogène a été utilisée et la première harmonique anti-Stokes produite dans cette cellule par effet Raman stimulé a été isolée. Le dispositif d'analyse des données est constitué d'un intégrateur EG&G Boxcar PAR 162/164 relié à une carte d'acquisition Keithley DAS 1600. La Figure 75 représente schématiquement ce dispositif d'analyse.

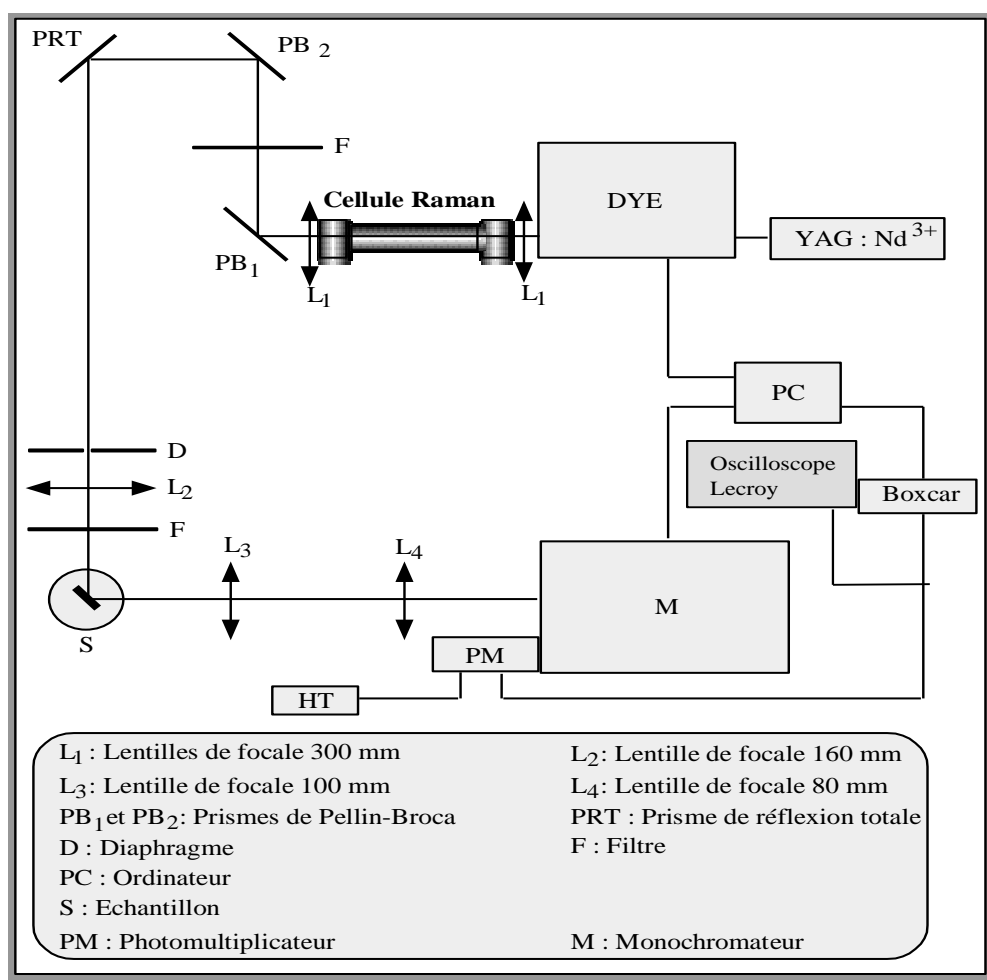


Figure 75 : Représentation schématique du dispositif d'analyse de la luminescence en mode pulsé

Les mesures de luminescence à basse température ont été réalisées à l'aide d'un dispositif construit au laboratoire. Ce système est constitué d'un Dewar transparent rempli d'azote liquide dans lequel plonge un tube transparent en quartz rempli de la poudre à analyser. Une fenêtre transparente permet de laisser passer la lumière. La Figure 76 représente une photographie du montage.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

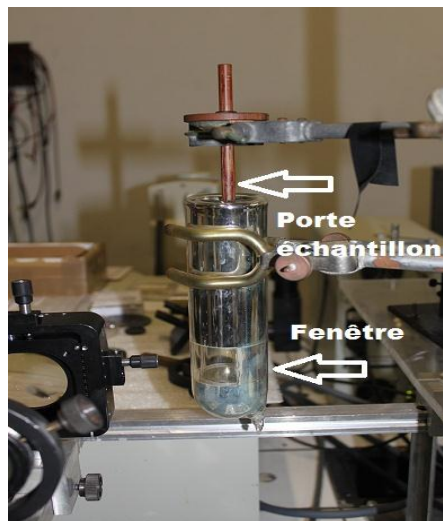


Figure 76 : Photographie du montage de mesure à basse température

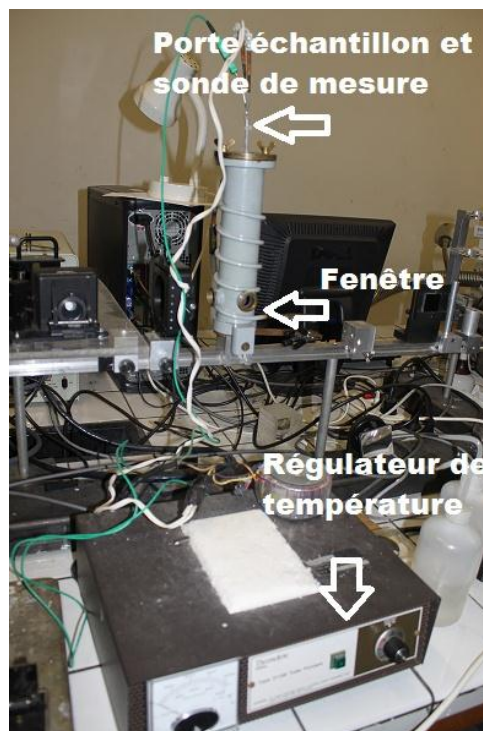


Figure 77 : Photographie du montage de mesure à haute température

Les mesures hautes températures (jusqu'à 500 K environ) ont été réalisés à l'aide d'un dispositif construit au laboratoire utilisant un élément chauffant Thermocoax alimenté par une régulation de température Thermolyne 21100. Dans ce système, la mesure de température s'effectue au niveau du support d'échantillon à l'aide d'une sonde de type K. La Figure 77 représente une photographie du montage.

b) Résultats expérimentaux

iii. Etude des spectres d'émission

Les spectres de photoluminescence des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été analysés à 77 K et 300 K. La Figure 78 montre uniquement les spectres enregistrés à basse température.

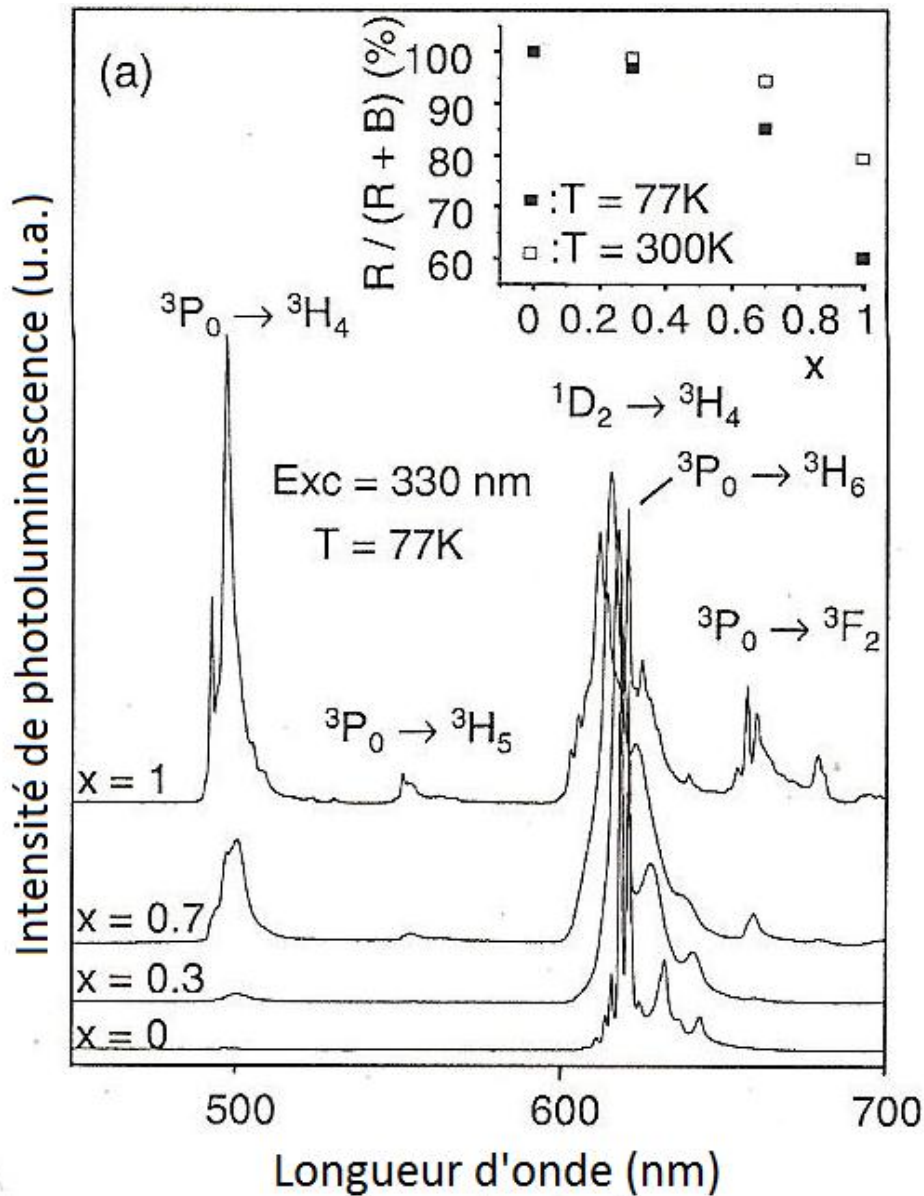


Figure 78 : Spectres d'émission des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 330 nm à 77 K (en insert : évolution du rapport $R/(R+B)$ en fonction de x)

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

L'attribution des signaux est faite sur la base du diagramme d'énergie présenté sur la Figure 10. L'insert dans cette figure montre la variation en fonction de x du rapport d'intensité $\frac{R}{R+B}$, ou R et B représentent les aires intégrées des contributions rouge et bleu respectivement, calculées à partir des spectres d'émission enregistrés à 77 et 300 K.

Pour $x = 0$ ($\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$), seule l'émission rouge à partir du niveau $^1\text{D}_2$ est observable. L'émission présente les neuf composantes Stark du niveau $^3\text{H}_4$ pour l'ion Pr^{3+} dans un site cristallographique de basse symétrie. Ce résultat confirme les études précédentes [4].

Pour $x > 0$, on note une augmentation progressive de l'intensité de la contribution issue du niveau $^3\text{P}_0$ de même qu'un élargissement inhomogène des signaux de fluorescence qui témoigne d'un certain désordre statistique résultant de la substitution des ions Ca^{2+} par les ions Sr^{2+} . On retrouve des spectres plus structurés dans le composé cubique $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 1$). Pour ce composé ainsi que, dans une moindre mesure, pour $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, l'élargissement de la bande d'émission rouge s'explique par la coexistence des contributions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Les spectres d'émission ne confirment pas le résultat publié par Jia et collaborateurs [70] selon lequel la contribution bleue ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) était maximale dans le composé $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. De la même façon, les résultats présentés dans l'insert ne confirment pas la variation brutale de l'émission rouge reportée par Jia et al lorsque $x \geq 0,6$, mais au contraire indiquent une variation monotone de celle-ci avec la valeur de x . Enfin, l'insert montre clairement que le rapport $\frac{R}{R+B}$ est systématiquement plus élevé à 300 K qu'à 77 K, ce qui indique que la contribution bleue $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ tend à diminuer lorsque la température croît.

iv. Etude des spectres d'excitation

Les spectres d'excitation correspondant à l'émission rouge de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) sont représentés sur la Figure 79. Ces spectres ont été enregistrés à 77 K et à 300 K et sont présentés ici dans une échelle en énergie.

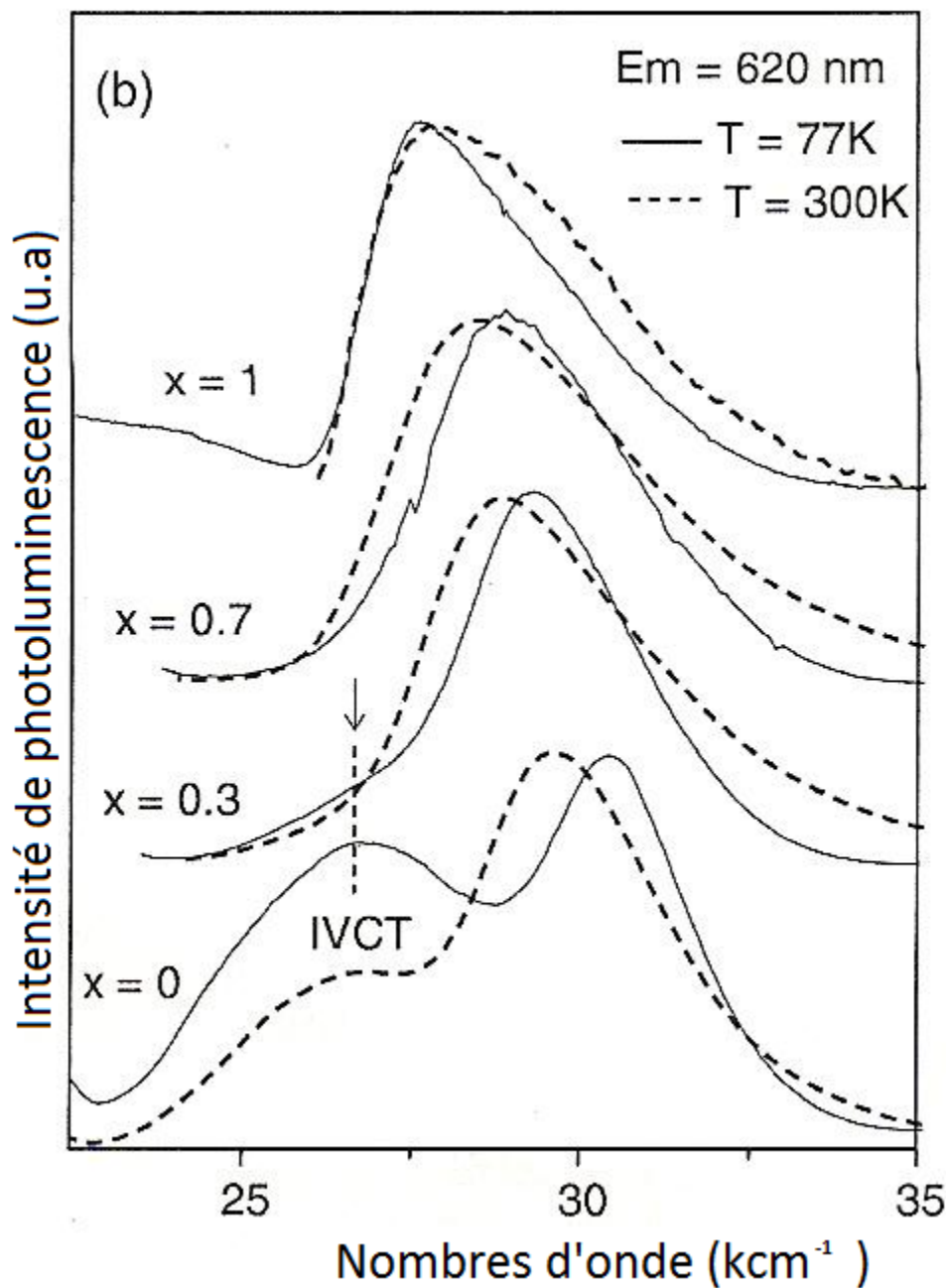


Figure 79 : Spectres d'excitation pour l'émission rouge de l'ion Pr^{3+} dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 77 K (ligne pleine) et 300 K (pointillé)

Pour $x = 0$, les spectres présentent deux signaux caractéristiques bien connus [4]. La bande localisée à haute énergie sur le spectre (autour de $30\,000 \text{ cm}^{-1}$) est attribuée au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ au sein du groupement TiO_6^{8-} du réseau hôte. Cette transition correspond à la transition entre le haut de la bande de valence (BV) constituée essentiellement des orbitales 2p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction (BC) constituée majoritairement des orbitales 3d du titane. La bande localisée à énergie plus

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

faible par rapport à la transition fondamentale du réseau CaTiO_3 est attribuée au transfert de charge par intervalence $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. La position de cette bande dépend peu de la température, à la différence de la position de la transition fondamentale $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ du réseau.

Cette bande d'excitation fondamentale apparait de manière prédominante dans les autres spectres. On constate un décalage progressif du maximum de cette transition vers les faibles énergies au fur et à mesure que x augmente ; en bon accord avec la diminution progressive du gap optique entre CaTiO_3 ($E_g \approx 3,6 \text{ eV}, x = 0$) et SrTiO_3 ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}, x = 1$). L'effet de la température sur la position de cette transition fondamentale s'amenuise au fur et à mesure que x augmente. Nous n'avons pas analysé ce phénomène plus en détail dans le cadre de ce travail.

Il est intéressant de noter que la bande IVCT est de moins en moins facile à observer lorsque x augmente. Si un épaulement de faible intensité demeure au pied de la transition fondamentale pour $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0,3$) le signal relatif à la transition IVCT n'est plus du tout observable pour $x = 0,7$.

Il convient de noter que SrTiO_3 subit une transition de phase pour des températures inférieures à 105 K en passant d'une structure cubique (P_{m3m}) à une structure quadratique ($I_{4/mcm}$). Cette modification structurale reste néanmoins trop faible pour influencer notablement les spectres d'excitation enregistrés à 77 K et 300 K.

v. Dépendance en température

Une analyse de la dépendance en température de l'aire intégrée des bandes d'émission de l'ion Pr^{3+} dans CaTiO_3 et SrTiO_3 a été réalisée afin d'obtenir des informations sur les chemins de relaxation à partir des états excités 3P_0 et 1D_2 (pour $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$) et 1D_2 (pour $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$). A titre de comparaison, la même étude a été menée sur le zirconate $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$, pour lequel le modèle IVCT ne s'applique pas, essentiellement en raison de la faible électronégativité optique de l'ion Zr^{4+} (voir partie 1). Les résultats sont reproduits dans la Figure 80 et la Figure 81.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

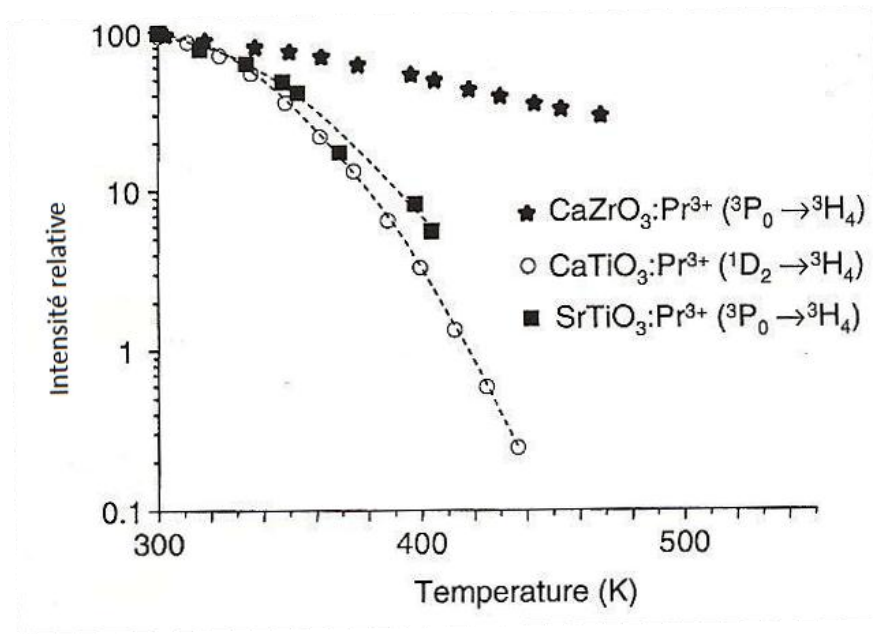


Figure 80 : Evolution de l'émission rouge ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) dans $CaTiO_3:Pr^{3+}$ et de l'émission bleue ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) dans $CaZrO_3:Pr^{3+}$ en fonction de la température

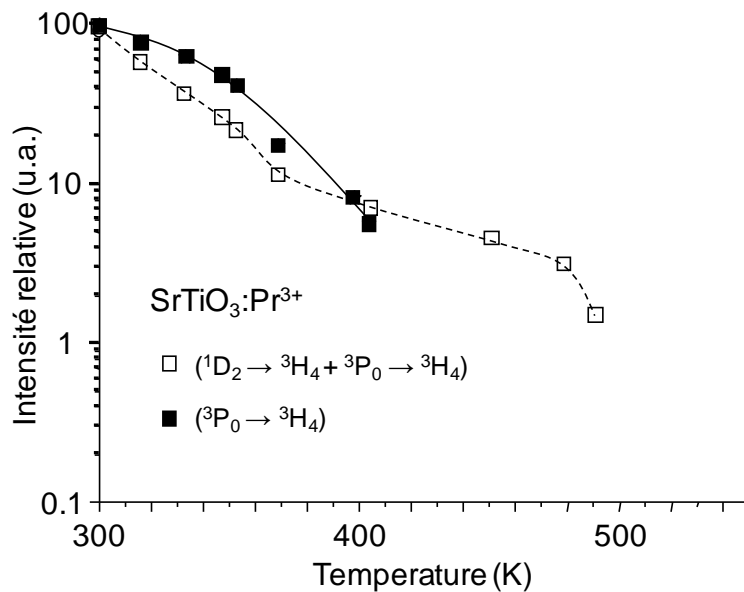


Figure 81 : Evolution de l'émission bleue ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) dans $SrTiO_3:Pr^{3+}$ en fonction de la température

On note une différence nette de comportement entre les deux titanates et le zirconate. Dans ce dernier, la légère diminution de l'intensité de l'émission de l'ion Pr^{3+} dans le domaine 300 K – 500 K est due essentiellement à une relaxation multiphonon entre les niveaux 3P_0 et 1D_2 , qui sont séparés d'environ 3500 cm^{-1} . Si la probabilité W_{NR} de relaxation

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

multiphonon reste peu dépendante de la température pour des températures inférieures à 300 K, celle-ci augmente pour des températures plus élevées selon l'expression :

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) [1 + (\exp(\frac{\hbar w_{max}}{kT}))^{-1}]^p$$

Équation 23

Dans cette équation, $W_{NR}(0)$ représente la probabilité de relaxation multiphonon à basse température, $\hbar w_{max}$ représente l'énergie maximale des phonons de la matrice et p représente le nombre de phonon mis en jeu dans la relaxation non radiative ; soit environ 5 pour combler le gap entre le niveau 3P_0 et 1D_2 dans $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Pour les deux titanates, on observe une décroissance beaucoup plus prononcée de l'intensité d'émission des ions Pr^{3+} dans un intervalle de température assez étroit. A l'évidence ce type de décroissance ne peut pas être expliqué sur la base d'une seule relaxation multiphonon. En revanche, chacune des deux courbes peut être paramétrée dans le cadre du modèle Struck et Fonger [71] qui rend compte d'un mécanisme de relaxation non radiative beaucoup plus efficace par croisement intersystème entre le niveau émetteur et un état de Franck-Condon décalé par rapport à la position d'équilibre dans le diagramme des courbes de configuration. Dans le cadre du modèle de Struck Fonger, la variation en température de l'intensité de l'émission $I(T)$ obéit à l'équation :

$$\frac{I(T)}{I_0} = \left[1 + A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \right]^{-1}$$

Équation 24

Dans cette équation I_0 correspond à l'intensité de l'émission à basse température, A est un facteur pré-exponentiel à affiner dont la valeur est proche de 10^7 et E représente l'énergie d'activation entre le niveau émetteur et le niveau d'énergie conduisant à l'extinction de la luminescence. La situation correspondant au modèle est schématisée très qualitativement sur la Figure 82.

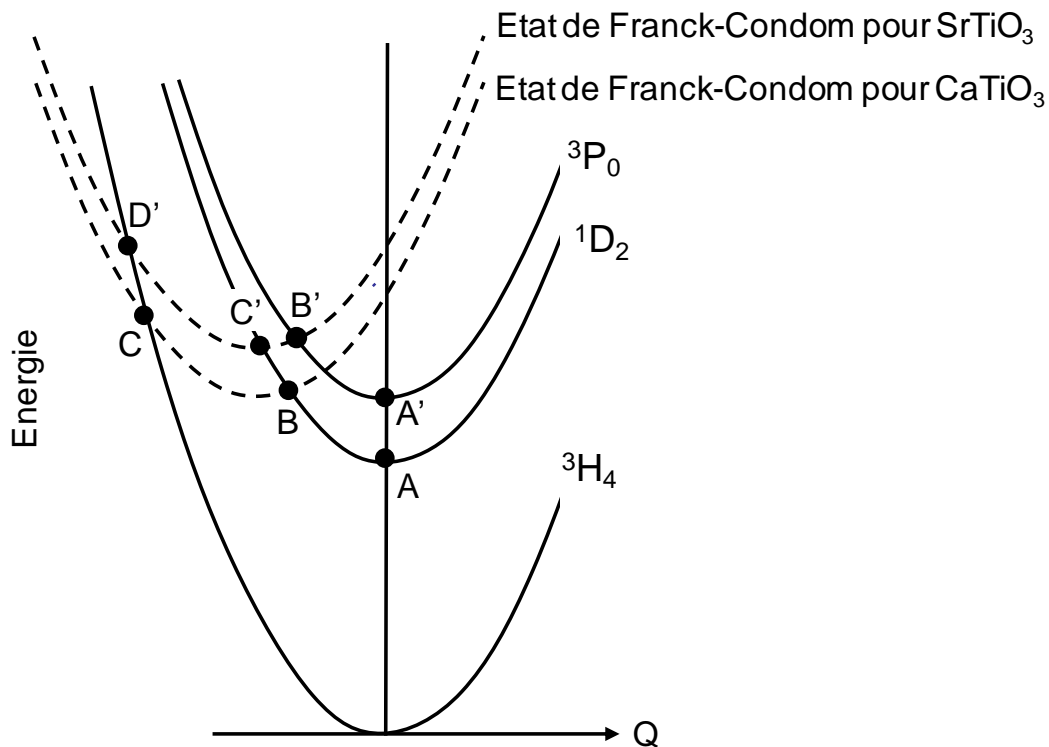


Figure 82 : Diagramme de courbes de configuration schématisant de l'ion Pr^{3+} inséré dans les titanates de calcium et de strontium

Par soucis de simplification la même constante de force a été utilisée pour représenter les courbes ci-dessus.

vi. Mécanismes de relaxation mis en jeu

Dans le cas de l'émission rouge $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ de $CaTiO_3:Pr^{3+}$, l'énergie d'activation E déduite du paramétrage de la courbe à l'aide de la seule Équation 24, c'est-à-dire en négligeant la contribution de la relaxation par multiphonons, est de l'ordre de 4000 cm^{-1} . Sur le diagramme de Figure 82, cette énergie correspond à l'écart entre les points A (minimum de la parabole 1D_2) et B (point de croisement avec l'état de Franck-Condom) soit l'énergie E_{A-B} . La relaxation non radiative conduisant à l'extinction de l'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ s'opère par l'intermédiaire du point C qui montre le croisement entre l'état de Franck-Condom et la parabole correspondant à l'état fondamental 3H_4 , ce qui suppose que l'énergie d'activation E_{B-C} est inférieure à l'énergie d'activation E_{A-B} . On peut également noter que l'énergie E_{A-B} correspond approximativement à l'écart énergétique séparant les niveaux 1D_2 et 3P_0 . Un

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

second mécanisme conduisant au dépeuplement du niveau 1D_2 pourrait alors être envisagé, même si celui-ci nous semble moins efficace que le précédent. Ce second mécanisme pourrait conduire au peuplement du niveau 3P_0 depuis 1D_2 par activation thermique, puis à une relaxation rapide depuis le niveau 3P_0 par croisement intersystème via l'état de Franck-Condom. Des expériences permettant de sonder la dynamique des niveaux excités aux temps très courts sont nécessaires pour évaluer la contribution respective de ces deux processus.

Dans le cas de l'émission bleue ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) de $SrTiO_3:Pr^{3+}$, une énergie d'activation de 4400 cm^{-1} est déduite du paramétrage de la courbe. Cette valeur n'est que très indicative car la probabilité de relaxation multiphonon qui s'applique à l'évidence au niveau 3P_0 (voir le cas de $CaZrO_3:Pr^{3+}$) n'a pas été considérée dans le calcul. La Figure 81 montre la variation en température de l'intensité des émissions bleue ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) et rouge ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4 \rightarrow ^3P_0 - ^3H_6$) de l'ion Pr^{3+} dans $SrTiO_3$. La courbe relative à l'émission rouge a un comportement complexe qui s'explique par la présence de deux contributions ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) qui n'ont pas la même dynamique de désexcitation. On interprète la première partie de la courbe (domaine 300 - 400 K) par une extinction de l'émission issue du niveau 3P_0 , l'émission issue du niveau 1D_2 n'étant que peu affectée dans cette gamme de température. On ne perçoit le début d'une extinction de ce niveau qu'à partir de 480 K. Ces résultats indiquent que l'état de Franck-Condom est situé à plus haute énergie dans $SrTiO_3$ que dans $CaTiO_3$ (voir Figure 82). Dans ce cas de figure, l'énergie d'activation de 4400 cm^{-1} correspondrait à l'écart entre le point A' (le minimum de la parabole 3P_0) et le point B'. A partir du point B' peut s'opérer une relaxation dans le niveau 1D_2 et une relaxation non radiative par croisement intersystème au point D'. La probabilité de ce second processus est directement dépendant de l'énergie d'activation séparant le minimum de l'état de Franck-Condom du point D'.

III. Synthèse et caractérisations des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Ln = La, Gd, Y, Lu)

A. Synthèse des composés

Les titanates $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Ln = La, Gd, Y, Lu) de structure pérovskite ont été synthétisés au Japon dans l'équipe du Professeur Y. Inaguma, à la faculté des sciences de l'Université Gakushuin à Tokyo. La synthèse a été réalisée par voie solide traditionnelle. Le taux de dopage en ions Pr^{3+} était de 0,2 mol%, comme dans la série des titanates précédente.

La structure et les propriétés spectroscopiques de ces phases avaient déjà fait l'objet d'une étude [72]. Il nous a semblé intéressant de poursuivre les investigations sur ces phases à la lumière du modèle IVCT, et dans la perspective d'élargir le panorama des candidats potentiellement utilisables dans des dispositifs électroluminescents.

B. Etude structurales des composés

Le Tableau 10 rassemble un certain nombre de données structurales sur les phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, déduites d'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X.

Les trois composés (Ln = Gd, Y et Lu) cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique P_{nma} comme CaTiO_3 . Le diffractogramme du composé $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ a été décrit à l'aide des groupes $I_{4/mcm}$ ou $R_{\bar{3}c}$ [72]. Les deux descriptions sont présentées dans le Tableau 10.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

	D _{Ti-O1} (Å)	D _{Ti-O2} (Å)	R,Na-O1 (Å)	R,Na-O2 (Å)	R,Na-Ti (Å)	Ti-O1-Ti (°)	Ti-O2-Ti (°)
La _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ (I _{4/mcm})	0,19378 x 2	0,19540 x4	0,27406 x4	0,2570 x 4 0,2923 x 4	0,33565 x 8	180	165,3
La _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ (R _{3c})	0,19494 x6		0,2533 x 3 0,27479 x 6 0,2951 x 3		0,33546 x 2 0,33578 x 6	167,69	
Gd _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃	0,1952 x 2	0,1932 x 2 0,1965 x 2	0,2353 x 1 0,2523 x 1 0,2980 x 1 0,3047 x 1	0,2397 x 2 0,2571 x 2 0,2720 x 2 0,3193 x 2	0,31826 x 2 0,3270 x 2 0,3338 x 2 0,34658 x 2	156.7	157.4
Lu _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃	0,19551 x 2	0,1950 x 2 0,1959 x 2	0,2303 x 1 0,2327 x 1 0,3056 x 1 0,3219 x 1	0,2345 x 2 0,2501 x 2 0,2648 x 2 0,3360 x 2	0,30663 x 2 0,32049 x 2 0,33252 x 2 0,35757 x 2	151.77	151.7
Y _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃	0,19540 x 2	0,1951 x 2 0,1966 x 2	0,2329 x 1 0,2405 x 1 0,3055 x 1 0,3121 x 1	0,2350 x2 0,2557 x 2 0,2666 x 2 0,3310 x 2	0,31197 x 2 0,32414 x 2 0,33320 x 2 0,35301 x 2	154.2	153.12

Tableau 10 : Sélection de données cristallographiques des composés Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ à température ambiante [72]

Nous nous intéresserons par la suite aux plus petites distances séparant les sites des ions Ti⁴⁺ des sites occupés par les ions lanthanidiques (incluant le dopant Pr³⁺). On constate alors que la distance La(Pr)-Ti la plus courte est du même ordre de grandeur dans les deux descriptions structurales réalisées pour la phase La_{1/2}Na_{1/2}TiO₃, à savoir 3,35 Å. Les distances Gd(Pr)-Ti, Y(Pr)-Ti et Lu(Pr)-Ti les plus courtes sont respectivement de 3,18 ; 3,12 et 3,06 Å. Les possibles variations de distances interatomiques résultant des différences de rayon ionique entre le site de l'ion lanthanidique et le dopant Pr³⁺ n'ont pas été considérées dans ce travail.

C. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

1) Spectres d'émission et d'excitation des composés

Sous excitation UV, une photoluminescence rouge intense est observée dans ces phases. Les spectres d'excitation et d'émission de ces composés, enregistrés à 300 K et 77 K sont représentés sur la Figure 83.

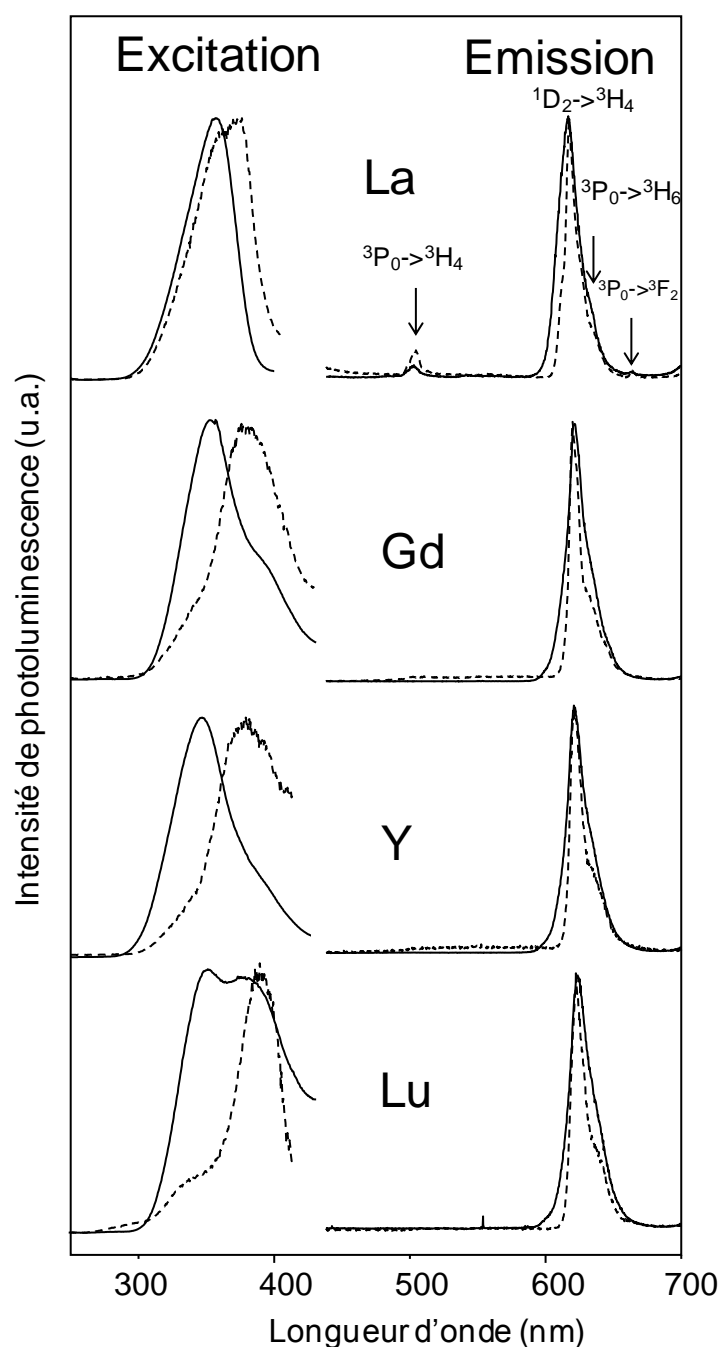


Figure 83 : Spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 375\text{nm}$) et d'excitation ($\lambda_{em} = 620\text{ nm}$) de $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 300 K (ligne continue) et 77 K (en pointillé) (les spectres sont normalisés)

L'émission rouge est attribuée à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Même à basse température aucune émission à partir du niveau $^3\text{P}_0$ n'est observée dans $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$, Y et Lu . Une émission de faible intensité depuis ce niveau est observée dans $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. L'intensité de la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ augmente relativement à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ lorsque la température décroît de 300 K à 77 K. La Figure 84 montre que la

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

contribution à partir du niveau 3P_0 se renforce dans le spectre d'émission lorsque la longueur d'onde d'excitation passe de 375 nm à 450 nm (transition intra-ionique 4f-4f).

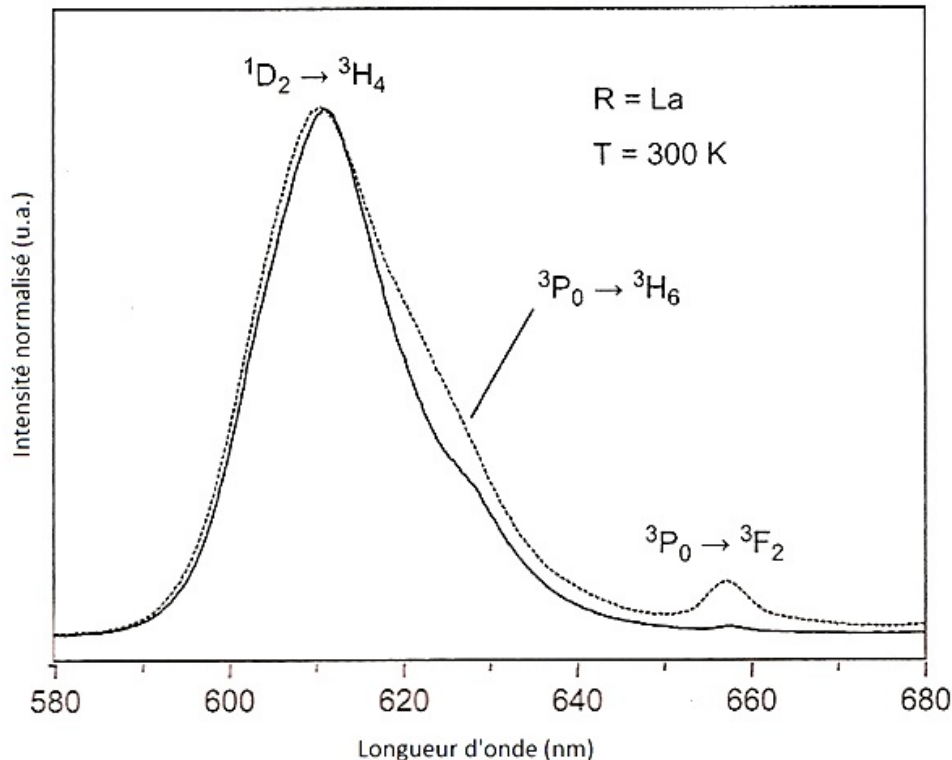


Figure 84 : Spectre d'émission à température ambiante de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 375 nm (ligne continue) ou 450 nm (en pointillé)

Si les spectres d'émission varient assez peu avec la température, les spectres d'excitation changent de manière assez conséquente.

A température ambiante, les spectres d'excitation pour $\text{Ln} = \text{Gd}$, Y et Lu sont constitués d'une bande large centrée dans le domaine spectral 345 – 355 nm et comportent un épaulement du côté des faibles énergies. Cet épaulement n'est pas observé lorsque $\text{Ln} = \text{La}$. La position en énergie des bandes d'excitation dominantes coïncide avec les valeurs des gaps optiques de $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($E_g \approx 3,47 \text{ eV}$ pour $\text{Ln} = \text{Lu}$; $3,46 \text{ eV}$ pour $\text{Ln} = \text{Y}$; $3,40 \text{ eV}$ pour $\text{Ln} = \text{Gd}$ et $3,29 \text{ eV}$ pour $\text{Ln} = \text{La}$ [73]). Les bandes ont donc été attribuées aux transferts de charges $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ internes aux groupements $(\text{TiO}_6)^{8-}$ des réseaux titanates (transition entre la bande de valence et la bande de conduction). La présence de ces bandes d'excitation démontre que la fluorescence de l'ion Pr^{3+} peut être excitée par l'intermédiaire des bandes fondamentales du réseau, comme dans le cas des phases $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

Vraisemblablement, des excitons auto-piégés se forment après l'excitation entre la bande de valence et la bande de conduction, migrent au travers du réseau titanate (les octaèdres $(\text{TiO}_6)^{8-}$ étant liés par les sommets dans la structure pérovskite), puis se recombinent aux sites occupés par les ions Pr^{3+} en cédant leur énergie aux ions Pr^{3+} qui passent ainsi à l'état excité [4].

L'épaulement du côté des faibles énergies pourrait être associé à une bande de transfert de charge par intervalence $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, comme dans le cas de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Ce point sera discuté plus loin.

On note que la diminution de la température à 77 K provoque un changement important des spectres d'excitation. En diminuant la température, on diminue l'efficacité de la sensibilisation de la fluorescence des ions Pr^{3+} via le réseau titanate (le libre parcours moyen des excitons auto-piégés devenant moins important). Ceci se traduit par une diminution logique de l'intensité des bandes d'excitation associée à la matrice titanate. C'est ce qui est observé sur la Figure 83. Il en résulte une augmentation relative de la seconde contribution de plus faible énergie pour $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$ et Lu ; celle-ci devenant majoritaire dans les spectres d'excitation. On observe la même tendance pour $\text{Ln} = \text{La}$, pour lequel le spectre présente deux bandes largement interpénétrées dont les maxima sont localisés à 377 nm et environ 350 nm, respectivement.

Une excitation du matériau à 340 nm conduit à 77 K, au spectre d'émission présenté sur la Figure 85 .

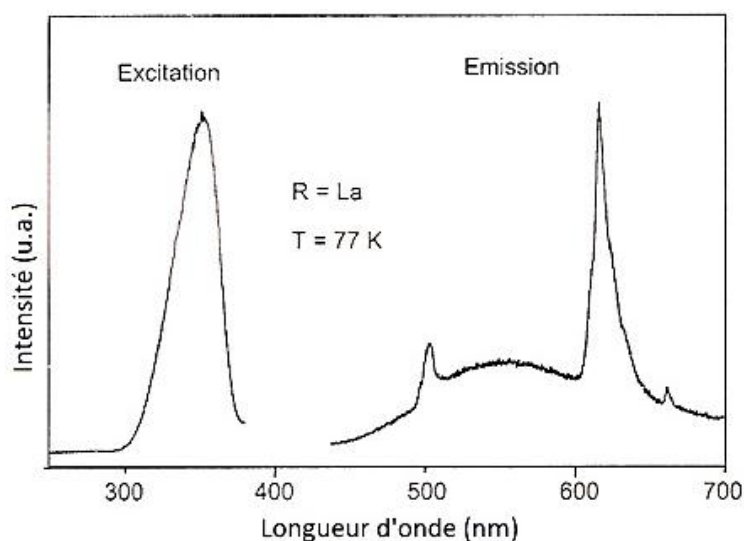


Figure 85 : Spectres d'émission (à 340 nm) et spectre d'excitation (à 530 nm) de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 77 K

Ce spectre présente, en plus des transitions propres aux ions Pr^{3+} , une bande large caractéristique de l'émission des groupements titanates [2]. Cette observation permet de confirmer l'attribution aux groupements $(\text{TiO}_6)^{8-}$ de la bande d'excitation de plus haute énergie dans le spectre de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

La Figure 83 montre par ailleurs qu'une excitation à 375 nm dans la seconde bande d'excitation ne conduit pas à l'observation de la bande d'émission liée à la matrice. Pour le composé $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ l'augmentation de la température de 77 K à 300 K exacerbe fortement la bande d'excitation liée aux groupements $(\text{TiO}_6)^{8-}$ et cette bande masque alors complètement la seconde.

2) Etude de la dépendance en température de la photoluminescence des composés

L'influence de la température sur l'aire intégrée de l'émission rouge $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ des composés $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ et Lu) a été étudiée pour des températures comprises entre 300 K et 500 K sous une excitation à 375 nm et à 450 nm. Les résultats sont représentés sur la Figure 86.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

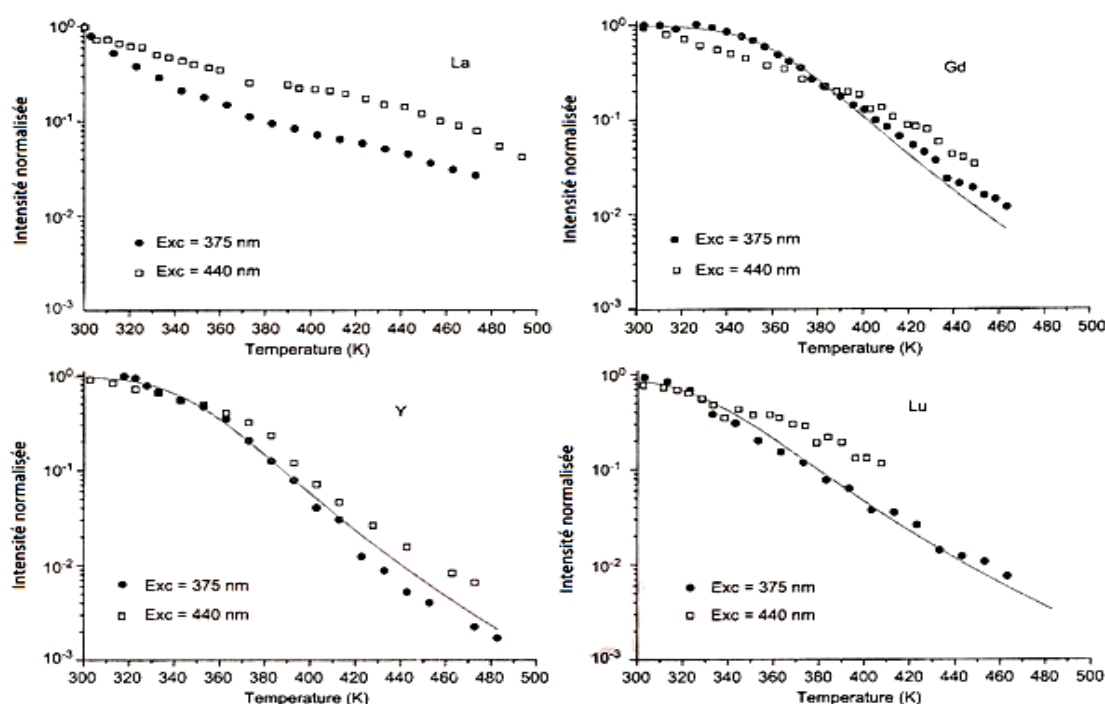


Figure 86 : Evolution de l'intensité de l'émission rouge $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ de l'ion Pr^{3+} dans $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ pour des excitations à 375 ou 440 nm. La ligne continue est un fit en utilisant l'Équation 1

On observe une différence de comportement entre $La_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ et les trois autres composés. Pour $Ln = Gd, Y$ et Lu , on note peu de différence selon la longueur d'onde d'excitation employée, laissant envisager des mécanismes d'extinction de la luminescence comparables. La forme des courbes est compatible avec un mécanisme d'extinction du niveau émetteur (1D_2) par croisement inter-système avec un état de Franck-Condon décalé dans le diagramme des courbes de configuration ainsi qu'il est décrit schématiquement sur la Figure 82.

La ligne continue dans la Figure 86 rend compte du paramétrage des données expérimentales obtenues sous excitation à 375 nm, à l'aide de l'Équation 24. Les énergies d'activation E_{A-B} obtenues sont de l'ordre de 5800, 5400 et 4600 pour $Ln = Gd, Y$ et Lu respectivement. Pour $Ln = La$, il n'a pas été possible de paramétrer les données expérimentales. Cela donne à penser que dans $La_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ le mécanisme conduisant à l'extinction du niveau 1D_2 est différent de celui mis en jeu dans les trois autres composés. Si on considère la relaxation multiphonon, 7 à 8 phonons d'une énergie moyenne $\hbar\omega_{max} = 820 \text{ cm}^{-1}$ (déterminée par spectroscopie Raman, les spectres sont représentés sur la Figure

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

87) seraient nécessaires pour combler le gap ($\Delta E \approx 6500 \text{ cm}^{-1}$) séparant le niveau 1D_2 du niveau inférieur 1G_4 , ce qui rend le mécanisme très peu probable. L'origine (ou les origines) de l'extinction de l'émission rouge de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ n'a pas été élucidé dans le cadre de ce travail.

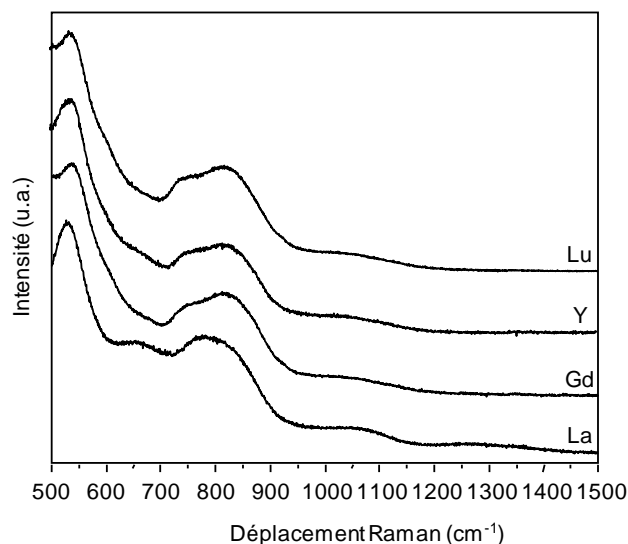


Figure 87 : Spectres Raman des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$ et La)

IV. Discussion

Des comportements assez semblables ont été mis en évidence entre les deux familles de titanates pérovskites $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, à savoir une émission rouge marquée depuis le niveau 1D_2 sous excitation dans le proche ultraviolet ; dont l'extinction en fonction de la température s'interprète bien (au moins pour CaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Gd}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Y}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ et $\text{Lu}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) dans le cadre du modèle de Struck et Fonger.

Ce modèle est en tous points compatibles avec le modèle IVCT présenté dans la partie 1, si on considère que l'état de transfert de charge par intervalence $[\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{3+}]$ est précisément un état de Franck - Condon par rapport aux courbes de la configuration $[\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}]$. Cette remarque suggère d'attribuer les signaux apparaissant à température ambiante comme des épaulements dans les spectres d'excitations de la Figure 83, à des bandes IVCT, comme dans le cas de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. En cohérence avec le modèle IVCT, la position en énergie de ces bandes (estimée à 77 K) a été reportée dans le diagramme de la

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

Figure 88, en fonction du rapport $\frac{\chi_{\text{opt}}(\text{Ti}^{4+})}{d(\text{Pr}^{3+}-\text{M})}$. L'électronégativité optique de l'ion Ti^{4+} a été prise à 2,05 et les distances $d_{\text{Pr-M}}$ ont été prises dans le Tableau 10.

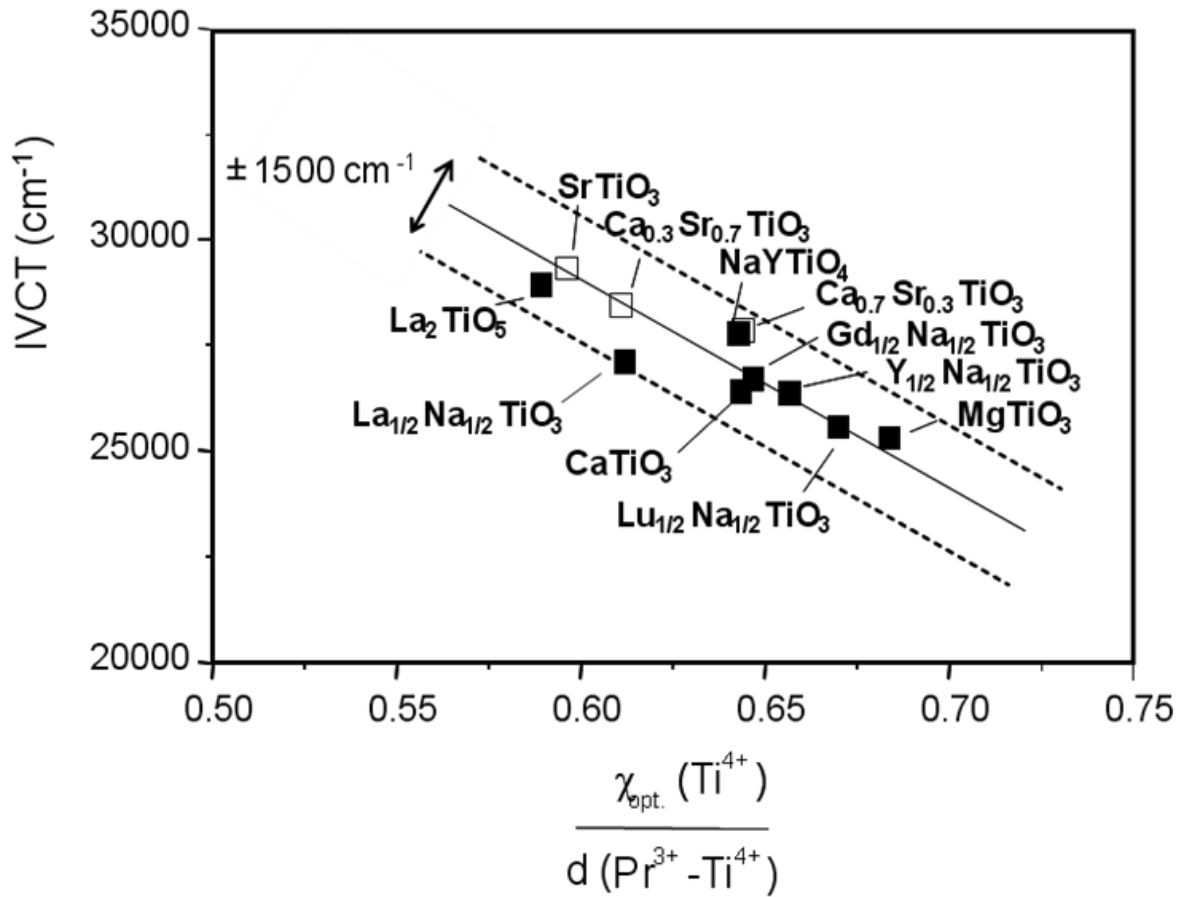


Figure 88 : Energie de la bande IVCT en fonction de $\frac{\chi_{\text{opt}}(\text{Ti}^{4+})}{d(\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+})}$ la ligne continue correspond à l'équation IVCT et les carrés noir et vide sont les résultats expérimentaux et les résultats calculés respectivement

On obtient ainsi le graphe présenté sur la Figure 88, limité aux matrices titanates. On peut constater que les points relatifs aux composés $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$ et Lu sont en bonne cohérence avec les valeurs prévues par l'Équation 1. Le point relatif à $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ est un peu plus éloigné de la loi empirique, mais demeure dans l'intervalle d'incertitude de $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$. Apparaissent également sur ce graphe les points calculés pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avec $x = 0,3 ; 0,7$ et 1 . Pour $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x=1$) l'énergie calculée de la bande IVCT est supérieure à l'énergie du gap optique. Cela tend à confirmer le fait que cette bande n'est pas observée dans le spectre d'excitation de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

Pour $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0,7$) et $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0,3$) la situation est plus délicate car les gap optiques des matrices ne sont pas connus. Y. Inaguma et collaborateurs ont reportés dans la littérature [72] que le gap optique des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ évoluaient de manière linéaire avec l'angle Ti-O-Ti moyen. Il en est de même pour la solution solide $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$. Utilisant les angles Ti-O-Ti reportés dans le Tableau 10 pour ces phases, nous avons estimé le gap optique de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 3,46 et 3,31 eV respectivement (soit respectivement 27900 et 26730 cm^{-1}). En comparaison, l'énergie calculée pour les bandes IVCT dans ces phases est respectivement de 27860 et 28325 cm^{-1} . Ainsi, pour la phase $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ les deux énergies (IVCT et gap optique) sont sensiblement identiques, ce qui explique le fort recouvrement observé dans le spectre d'excitation de la Figure 79.

Pour le composé $\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, l'énergie de la transition IVCT est supérieure à l'énergie du gap optique, de sorte que la bande n'est pas observable sur le spectre d'excitation de cette phase (Figure 79).

Phénoménologiquement, le transfert de charge par intervalence $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ correspond à une transition électronique entre le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} et les niveaux du bas de la bande de conduction qui sont constitués majoritairement des orbitales d du titane. La connaissance de l'énergie de la transition IVCT permet donc, en principe, de localiser le niveau $^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} par rapport au bas de la bande de conduction. Il convient ici de bien distinguer la différence entre l'énergie d'excitation fondamentale du niveau (E_{FE}), que l'on a relevé au maximum des bandes d'excitation correspondantes et l'énergie associée à la transition électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. En fait, lors d'une excitation fondamentale au sein des groupements titanates, l'électron reste lié au trou qui a été créé sur les oxygènes entourant l'ion titane. En comparaison, l'énergie du bas de la bande de conduction, dans laquelle les électrons sont délocalisés, doit être légèrement plus élevée. Dans un travail très récent de P.Dorenbos et collaborateurs [74], il a été proposé une méthode normalisée pour faciliter les comparaisons entre matrices. Celle-ci consiste à considérer que l'énergie du bas de la bande de conduction est 1,08 fois l'énergie E_{FE} . Dans le cas d'une transition IVCT, l'électron transite entre un ion Pr^{3+} et un ion Ti^{4+} , mais reste lié au trou qu'il laisse sur l'ion Pr^{4+} ainsi formé. La distance Pr-Ti

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

étant sensiblement plus grande que la distance Ti-O, il a été proposé que l'énergie de liaison électron-trou soit plus faible après une transition IVCT qu'après une excitation fondamentale. Une valeur égale à 1,04 fois l'énergie E_{FE} a été proposée de manière indicative [74] de manière, là encore, à faciliter les comparaisons d'une matrice à une autre.

Ainsi, l'énergie du niveau fondamental 3H_4 de l'ion Pr^{3+} dans un réseau donné peut s'écrire simplement sous la forme suivante :

$$E(^3H_4) = 1,04 E_{FE} - E_{IVCT}$$

Équation 25

Où E_{FE} est l'excitation fondamentale du réseau, déduite du spectre d'excitation, et E_{IVCT} est l'énergie de la transition IVCT, déduite des spectres d'excitation ou de l'Équation 1 empirique selon le cas.

Appliquant cette règle, nous avons établi les diagrammes d'énergie qualitatifs représentés sur la Figure 89 pour les composés $(Ca,Sr)TiO_3:Pr^{3+}$.

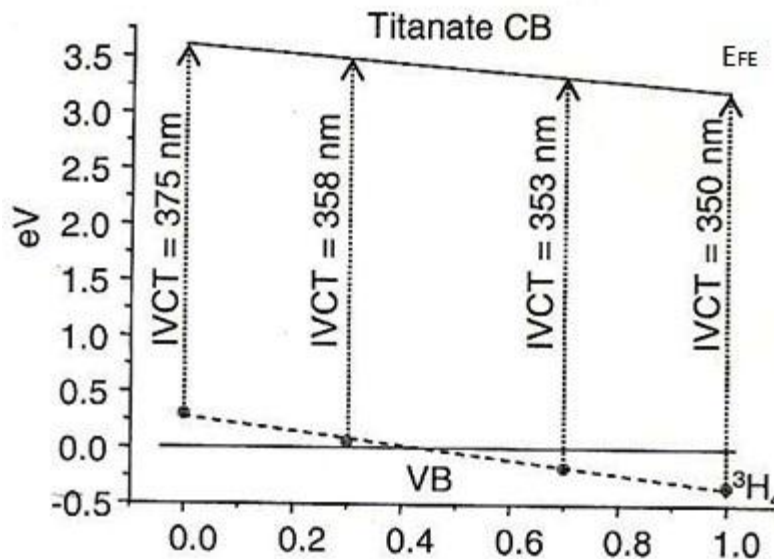


Figure 89 : Positionnement de l'état fondamental 3H_4 de l'ion Pr^{3+} dans $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3:Pr^{3+}$ en fonction de x

La Figure 90 représente schématiquement la même situation pour les phases $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ en faisant apparaître les courbes de configuration $[Pr^{3+}-O^{2-}-Ti^{4+}]$ et $[Pr^{4+}-O^{2-}-Ti^{3+}]$.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

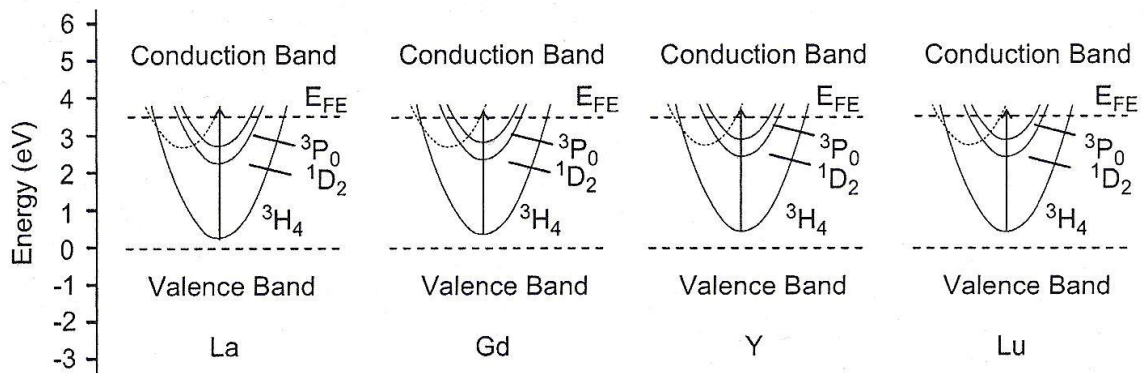


Figure 90 : Représentation des niveaux d'énergies de manière simplifiée de l'ion Pr^{3+} dans $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$. La flèche représente la transition IVCT

Selon cette approche, on constate que le niveau 3H_4 de l'ion Pr^{3+} est localisé dans les bandes interdites pour tous les composés $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ ($Ln = La, Gd, Y$ et Lu) et pour les composés $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3:Pr^{3+}$ avec $x = 0$ et $0,3$.

V. Synthèses et caractérisations des phases $CaTiO_3$ codopées Pr^{3+} et Bi^{3+}

A. Introduction

Nous avons cherché dans cette partie, à accroître les performances de $CaTiO_3:Pr^{3+}$, qui est destiné à être utilisée comme substance active dans des cellules électroluminescentes. Dans le cas de l'ion Pr^{3+} , comme pour celui de la plupart des terres-rares trivalents (à l'exception de l'ion Ce^{3+}), l'intensité de fluorescence est limitée par la section efficace d'absorption de la transition $4f \rightarrow 4f$. Accroître l'intensité de fluorescence impose d'accroître au préalable l'intensité d'absorption. Pour les ions lanthanides trivalents, une des stratégies consiste à impliquer la bande 5d pour laquelle les transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ sont permises par les règles de Laporte. Dans le cas de l'ion Pr^{3+} dans $CaTiO_3$, la bande $4f^15d^1$ est située à haute énergie dans la bande de conduction et participe peu aux dernières étapes de relaxation conduisant à la luminescence de l'ion Pr^{3+} . Il est également exclu d'accroître la concentration en ions Pr^{3+} sous peine d'induire une diminution de l'intensité de fluorescence par relaxation croisé résonnantes entre les niveaux 1D_2 et 3H_4 . Il a été démontré depuis 1997 que l'optimum de fluorescence de $CaTiO_3:Pr^{3+}$ était obtenu pour une concentration en Pr^{3+} inférieure à 0,2 % molaire [75]. Une autre stratégie permettant d'intensifier l'émission de

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

l'ion Pr^{3+} dans CaTiO_3 consiste à réaliser un codopage par des ions Bi^{3+} . L'ion Bi^{3+} est bien connu pour être un sensibilisateur de la fluorescence des ions de terres rares. La majorité des travaux a été consacrée aux systèmes codopés (Bi^{3+} , Eu^{3+}) mais il convient de noter que deux études ont mis en évidence une intensification de la fluorescence rouge de l'ion Pr^{3+} dans $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} associée à un décalage vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'excitation de cette fluorescence. La motivation de ces travaux était centrée sur le développement de systèmes capables de convertir le rayonnement UV proche de LED en lumières rouge. Partant du principe que les dernières étapes de relaxation non radiatives sont similaires en photoluminescence et en électroluminescence, nous nous sommes intéressés au système $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} . Plusieurs compositions en codopant Bi^{3+} ont été testées entre 0,1 et 5 %mol, pour un taux de dopage constant en ions Pr^{3+} de 0,2 %mol.

L'ion Bi^{3+} est caractérisé par le diagramme d'énergie reproduit à la Figure 91.

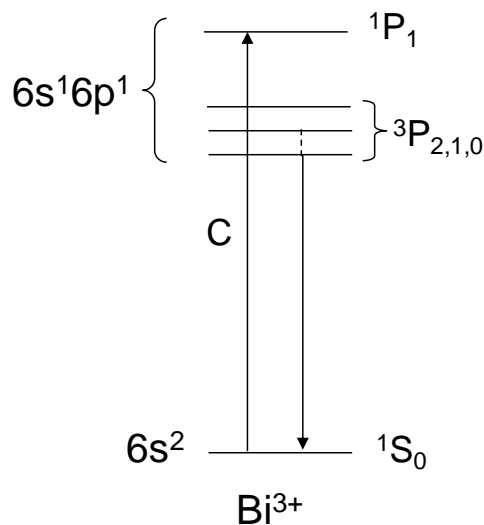


Figure 91 : Diagramme énergétique de l'ion Bi^{3+}

L'ion possède la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ à l'état fondamental. Les premières transitions électroniques sont donc observées, entre cette configuration $6s^2$ et la configuration $6s^1p^1$, comme indiqué sur le diagramme. Les transitions sont permises par la règle de Laporte. De ce fait, la transition $1S_0 \rightarrow 1P_1$, permise également par la règle portant sur le spin, est donc une transition intense. Dans de nombreux travaux, c'est cette transition qui est utilisée pour sensibiliser la fluorescence de l'ion terre rare dans les systèmes codopés au

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

bismuth. C'est de cette manière qu'a été interprétée la sensibilisation de la fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} [69]. Il convient toutefois de noter que dans les oxydes complexes à base d'éléments de transition de configuration d^0 (comme CaTiO_3), un transfert de charge métal-métal ($\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{n+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{M}^{(n-1)+}$) est possible [76]. Cet état de transfert de charge est luminescent et induit des transitions d'excitation à basse énergie (typiquement dans le proche UV) par rapport à la transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ de l'ion Bi^{3+} isolé. Par exemple le composé $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ émet une fluorescence jaune sous excitation à 340 nm liée à un état de transfert de charge $\text{Bi}^{3+}/\text{V}^{5+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{V}^{4+}$ alors que le composé isostructural $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ émet une fluorescence ultraviolette sous excitation à 270 nm attribuée aux ions Bi^{3+} isolés [76].

Dans un souci de mieux comprendre le système $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} pour mieux l'améliorer nous avons mené en parallèle une étude du composé simplement dopé $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$.

B. Synthèse et caractérisation des composés

Les titanates $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Bi^{3+} ainsi que le composé $\text{CaTiO}_3:5\% \text{Bi}^{3+}$ ont été synthétisés par voie solide traditionnelle suivie d'un traitement thermique sous air à 1200°C pendant 6h. Le taux de dopage en ions Pr^{3+} est de 0,1 mol%, et le taux de dopage en ions Bi^{3+} varie de 0,1 mol% à 5 mol%, aucun compensateur de charge n'a été inclus dans ces phases. Les produits utilisés pour les synthèses sont les suivants :

- CaCO_3 (Aldrich, >99%)
- TiO_2 (Strem, >99%)
- Bi_2O_3 (Acros Organics, >99,9%)
- Pr_6O_{11} (99,99%)

Les composés obtenus ont été vérifiés par diffraction des rayons X. La Figure 92 représente les diffractogrammes des phases $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Bi^{3+} avec un taux de dopage en bismuth de 0,1% et 5%.

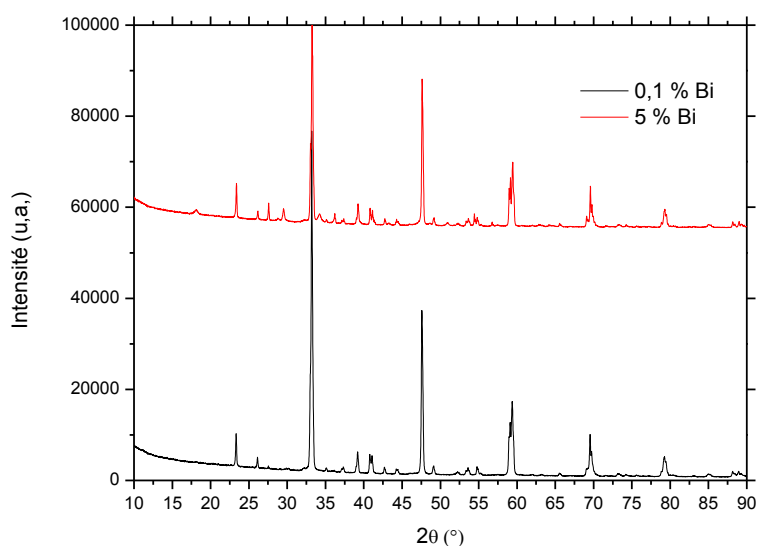


Figure 92 : Diffractogrammes des phases $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Bi^{3+} avec un taux de dopage en bismuth de 0,1% et 5%

D'après cette figure, on remarque que les diffractogrammes sont en très bonnes corrélation avec la fiche JCPDS 22-153 de la phase orthorhombique P_{nma} de CaTiO_3 . Aucun décalage significatif des pics de diffractions n'est observable par rapport à ceux de la phase CaTiO_3 . On peut cependant remarquer la présence de certains pics relatifs à la probable présence d'impuretés.

Les déclins de fluorescence ont été analysé en utilisant un laser à colorants (Continuum ND60) pompé par un laser YAG : Nd (Continuum Surelite I-10) doublé en fréquences (taux de répétition 10 Hz et largeur spectrale $0,1 \text{ cm}^{-1}$). L'acquisition des déclins est réalisée à l'aide d'un oscilloscope digital travaillant à 400 MHz (Lecroy 9310A).

C. Propriétés de photoluminescence

1) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$

Le composé $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ n'est pratiquement pas luminescent à température ambiante, mais présente une émission jaune sous la forme d'une bande large à 77 K (Figure 93).

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

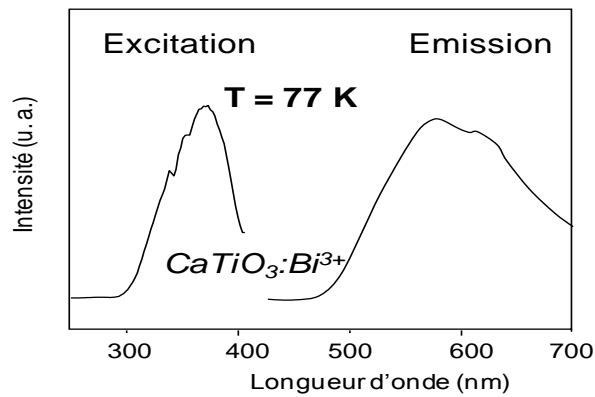


Figure 93 : Spectre d'émission et d'excitation à 77 K de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire

En correspondance à cette émission, une bande d'excitation centrée sur 377 nm est détectée. Le déclin de cette fluorescence jaune a été mesuré à 77 K sous excitation à 337,1 nm (Figure 94).

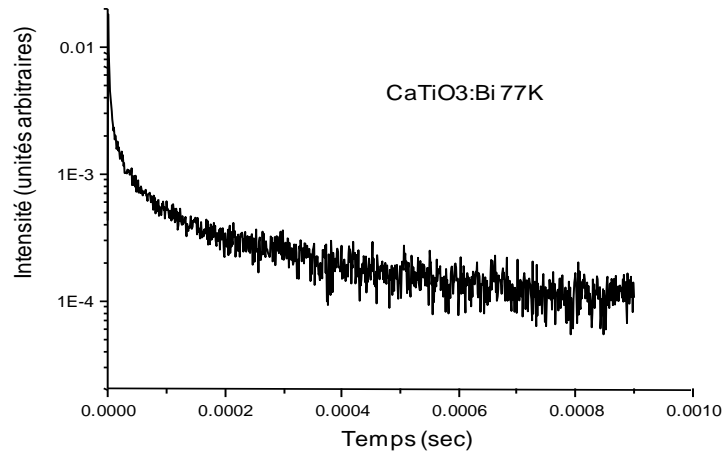


Figure 94 : Déclins de fluorescence de l'émission de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire à 77 K $\lambda_{exc}=337,1$ nm

Ce déclin est non exponentiel. Nous n'avons pas cherché ici à déterminer l'origine de ce comportement. Une valeur moyenne de la durée de vie de l'état émetteur a été déterminée à 190 μs à l'aide de l'expression suivante :

$$\tau_m = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt}$$

Équation 26

Avec $I(t)$, l'intensité d'émission au temps t

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

La variation de l'aire intégrée de la fluorescence jaune (assimilée à l'intensité de fluorescence) a été mesurée en fonction de la température dans le domaine 50 – 300 K sous excitation à 352,5 nm. La courbe obtenue est représentée sur la Figure 95.

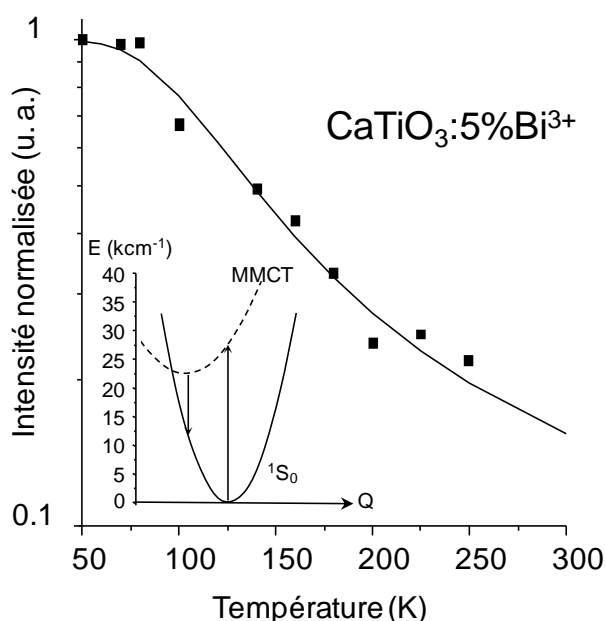


Figure 95 : Evolution de la fluorescence jaune de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire $\lambda_{\text{exc}}=352,5$ nm en fonction de la température (diagramme des courbes de configuration en insert)

L'intensité d'émission a été normalisée à l'unité à 50 K. Ce type de décroissance observé est assez caractéristique d'un mécanisme de relaxation non radiative par croisement intersystème entre le niveau émetteur de Franck - Condon décalé par rapport à la position d'équilibre dans le diagramme des courbes de configuration (insert de la Figure 95). En cohérence, la courbe a pu être paramétrée à l'aide de l'Équation 24. Une énergie d'activation d'environ 300 cm^{-1} a ainsi pu être déterminée. Cette description est compatible avec la présence d'un état de transfert de charge (MMCT) du type $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ faisant office d'état de Franck-Condon.

2) Comportement de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$

Le composé $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$ émet rouge à température ambiante sous excitation dans une bande large centrée à 370 nm (Figure 96). Ce résultat confirme les études précédentes [76].

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

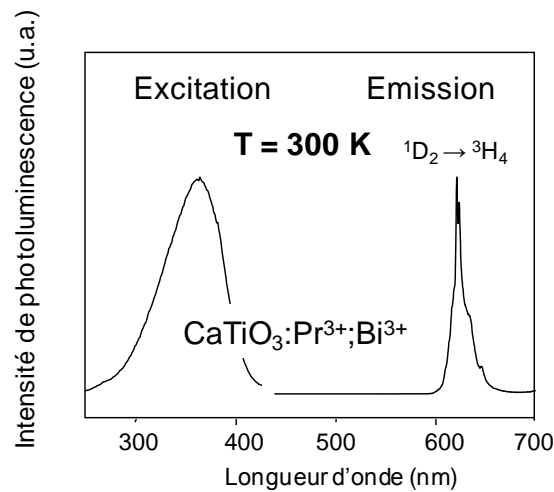


Figure 96 : Spectres d'émission et d'excitation de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ à température ambiante $\lambda_{\text{exc}}=370\text{ nm}$

L'émission est celle correspondant à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} dans CaTiO_3 . Le déclin de cette fluorescence sous excitation à 337,1 nm à température ambiante est présenté sur la Figure 97.

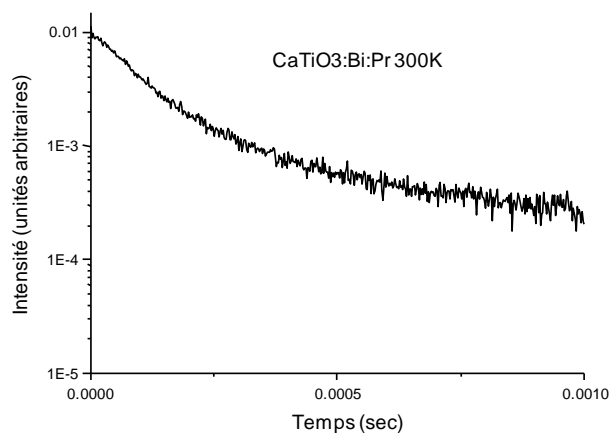


Figure 97 : Déclin de fluorescence de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ à température ambiante $\lambda_{\text{exc}}=337,1\text{ nm}$

De nouveau, le déclin est non exponentiel. La durée de vie moyenne calculée à l'aide de l'Équation 26 est de l'ordre de 215 μs . Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celle de l'émission de l'ion Pr^{3+} dans CaTiO_3 .

A 77 K, on observe une émission constituée d'une superposition de l'émission $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} et de l'émission jaune de l'ion Bi^{3+} (Figure 98).

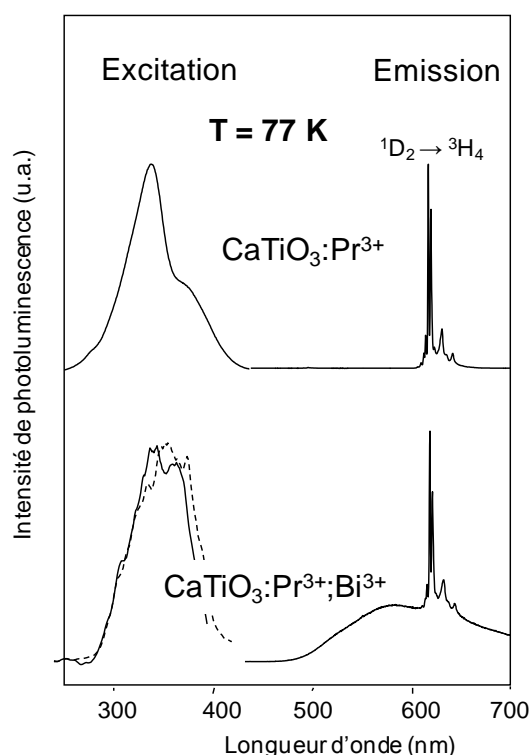


Figure 98 : Spectres d'émission et d'excitation à 77 K de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} et de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

La coexistence de ces deux signaux rend compte d'un transfert d'énergie inefficace entre les deux centres émetteurs à 77 K. Un spectre d'excitation a été enregistré pour chaque signal de fluorescence ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$ pour le bismuth et $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ pour le praséodyme en notant toutefois pour ce dernier que son signal d'émission se superpose à celui du bismuth). On obtient pour ces deux longueurs d'onde des bandes d'excitation très proches, présentant un maximum à 363 nm. Ces spectres sont différents de celui associé à l'émission de l'ion Pr^{3+} dans CaTiO_3 (Figure 98), lequel est constitué de la transition d'excitation fondamentale de la matrice centrée à 335 nm et de la bande IVCT apparaissant sous la forme d'un épaulement à 375 nm.

L'évolution des spectres d'excitation de la luminescence rouge de l'ion Pr^{3+} dans $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} a été enregistrée à température ambiante en fonction de la teneur maximale en ions Bi^{3+} . Les résultats sont présentés sur la Figure 99.

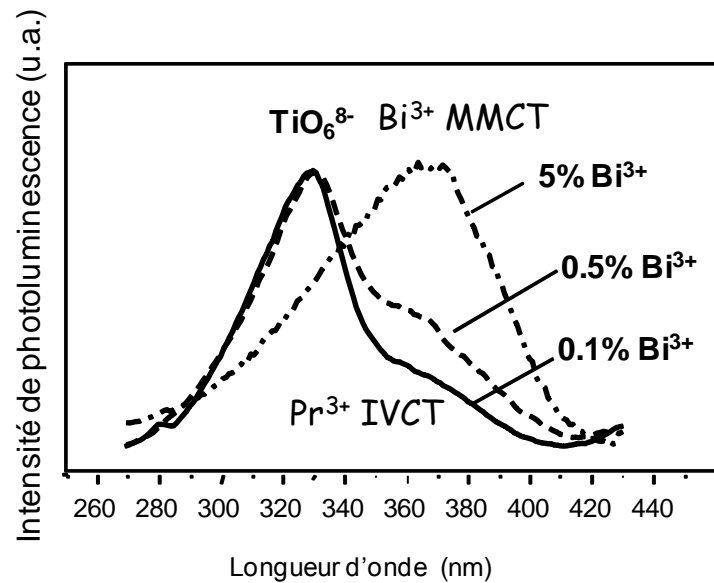


Figure 99 : Evolution des spectres d'excitation de la luminescence rouge de l'ion Pr^{3+} en fonction de la teneur en Bi^{3+} dans $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$ à température ambiante ($\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$)

On note une augmentation progressive de la contribution propre aux ions Bi^{3+} (transfert de charge MMCT $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$) au fur et à mesure que le taux de dopage en ions Bi^{3+} augmente, jusqu'à obtenir une bande large dominant le spectre autour de 370 nm et se superposant à la transition IVCT $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Clairement, l'ion Bi^{3+} absorbe fortement les radiations UV proche du domaine spectral 340 – 400 nm, puis transfère cette énergie absorbée à l'ion Pr^{3+} , qui émet. Il est à noter que dans ce domaine spectral, les ions Pr^{3+} sont également excités de manière direct au travers la transition IVCT, mais cette contribution reste comparativement plus modeste.

La variation de l'aire intégrée des émissions caractéristiques des ions Bi^{3+} ($\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$) et Pr^{3+} ($\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$) a été mesurée en fonction de la température, dans le domaine 50 – 300 K pour le composé $\text{CaTiO}_3: 5\% \text{ Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 352,5 nm. Les résultats sont présentés sur la Figure 100.

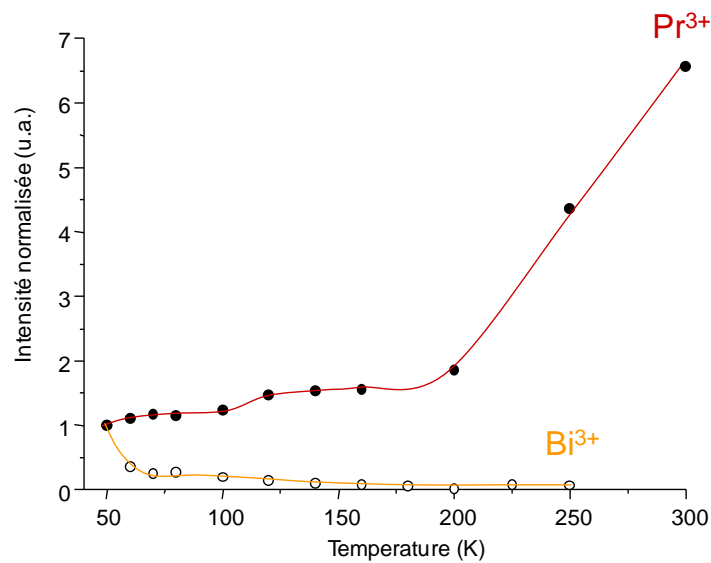


Figure 100 : Evolution de l'aire intégrée des émissions caractéristiques des ions Bi^{3+} ($\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$) et Pr^{3+} ($\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$) en fonction de la température pour le composé $\text{CaTiO}_3 : 5\% \text{ Bi}^{3+} ; \text{Pr}^{3+}$ sous excitation à $352,5 \text{ nm}$

La Figure 100 montre une diminution progressive de l'intensité de l'émission jaune du bismuth dans l'intervalle 50 – 200 K et une augmentation de l'intensité de l'émission rouge du praséodyme. Au-delà de 200 K, on note une augmentation très importante de l'émission du praséodyme, qui ne semble pas corrélée à une quelconque diminution de l'émission de l'ion Bi^{3+} puisque celle-ci est déjà pratiquement éteinte.

D. Discussion

Ainsi qu'il a été rappelé dans la partie 1, l'énergie associée aux transferts de charge métal-métal, que ce soit la transition IVCT $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ou la transition MMCT $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, permet de localiser approximativement l'état fondamental des ions Pr^{3+} ($^3\text{H}_4$) et Bi^{3+} ($^1\text{S}_0$) par rapport au bas de la bande de conduction de la matrice titanate. En représentant schématiquement sur la même figure le diagramme de configuration des ions Bi^{3+} et Pr^{3+} et la structure de bande de la matrice titanate, il vient le diagramme suivant (Figure 101).

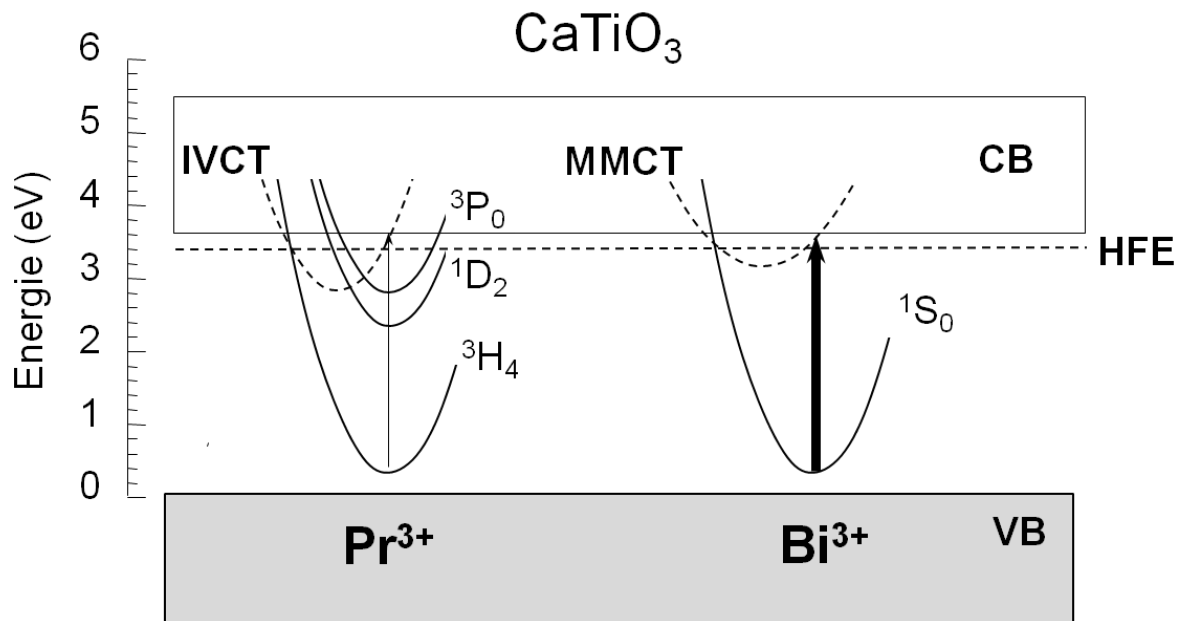


Figure 101 : Représentation schématique des niveaux d'énergies des ions par rapport aux bandes fondamentales du réseau d'accueil (l'ion Pr^{3+} et de l'ion Bi^{3+} dans CaTiO_3 : 5% Bi^{3+} ; Pr^{3+})

On constate d'emblée que les niveaux $1S_0$ de Bi^{3+} et $3H_4$ de Pr^{3+} sont localisées approximativement à la même énergie, de sorte que des résonances sont susceptibles d'apparaître entre les deux diagrammes. Sur la base de la composition nominale du composé CaTiO_3 : 5% Bi^{3+} ; 0,2% Pr^{3+} , la concentration en ions Bi^{3+} est 25 fois celle des ions Pr^{3+} . Ainsi, la section efficace de capture des photons UV est bien supérieure pour les ions Bi^{3+} comparativement aux ions Pr^{3+} , ce qui se traduit (au moins en partie) par le fait que le spectre d'excitation du composé CaTiO_3 : Bi^{3+} ; Pr^{3+} est dominé par la transition MMCT du bismuth.

La Figure 100 montre bien deux régimes assez distincts en termes d'intensification de la luminescence rouge des ions Pr^{3+} en fonction de la température. A basse température (77 K), la Figure 98 montre qu'il n'y a pratiquement pas de transfert d'énergie entre les ions Bi^{3+} et Pr^{3+} puisque les deux émissions sont observées et se superposent. Le spectre d'excitation est essentiellement celui associé à la transition MMCT du bismuth qui masque la transition IVCT beaucoup moins intense du praséodyme. Ainsi, dans l'intervalle 50 – 200 K, nous pouvons estimer que le transfert $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ reste peu efficace, mais n'est probablement pas complètement inexistant. Pour estimer cette efficacité du transfert

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

$\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ dans cette gamme de température, nous avons comparé les courbes donnant la variation de l'intensité d'émission du bismuth en fonction de la température pour $\text{CaTiO}_3:5\% \text{Bi}$ et $\text{CaTiO}_3:5\% \text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$. Ces courbes sont représentées sur la Figure 102.

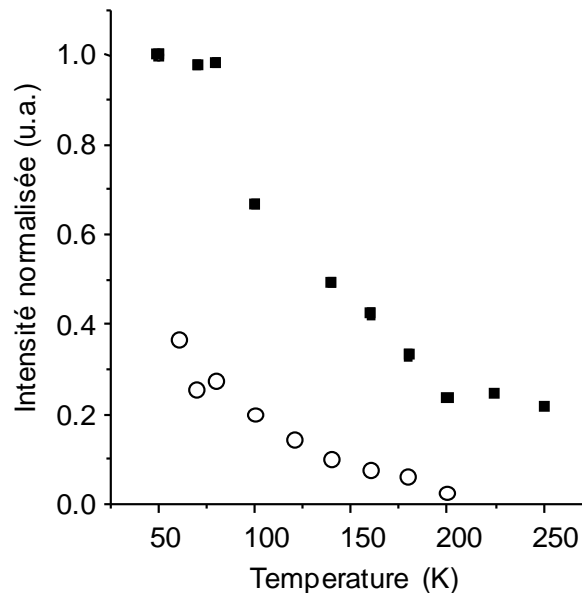


Figure 102 : Variation de l'intensité d'émission du bismuth en fonction de la température pour $\text{CaTiO}_3:5\% \text{Bi}$ et $\text{CaTiO}_3:5\% \text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$.

On note bien une différence entre ces deux courbes. Celle-ci doit être associée à la présence de praséodyme. Nous concluons donc que la diminution progressive de l'émission du bismuth dans l'intervalle 50 – 200 K s'explique par deux contributions :

- Une désexcitation non radiative par croisement intersystème entre l'état MMCT et l'état fondamental $^1\text{S}_0$
- Un transfert d'énergie, non efficace mais bien présent, vers les ions Pr^{3+}

Ce transfert d'énergie contribue à expliquer l'augmentation progressive de l'émission rouge du praséodyme dans cet intervalle de température. A ce phénomène s'ajoute l'excitation directe des ions Pr^{3+} au travers de la transition IVCT, à la suite de laquelle le peuplement du niveau $^1\text{D}_2$ est rendu de plus en plus probable quand la température croît, du fait de la thermalisation.

Dans l'intervalle 200 – 300 K, l'émission du bismuth n'est plus observable, mais les ions Bi^{3+} continuent d'absorber les radiations UV incidentes par l'intermédiaire de la

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

transition MMCT. A ces températures, il se peut que l'exciton piégé au site du bismuth qui se forme à la suite de la transition MMCT puisse être suffisamment mobile pour migrer au travers du réseau titanate et atteindre des ions Pr^{3+} beaucoup plus distants de l'ion Bi^{3+} excité. La recombinaison de l'exciton piégé au site de l'ion Pr^{3+} porte celui-ci à l'état excité et conduit, par relaxation non radiative interne, à son émission. Ce mécanisme, associé toujours au renforcement du phénomène de thermalisation IVCT $\rightarrow {}^1\text{D}_2$ sous excitation directe dans la bande IVCT, pourrait être à l'origine de la forte augmentation de l'intensité de l'émission rouge de l'ion Pr^{3+} dans l'intervalle 200 – 300 K.

VI. Vers le perfectionnement d'un modèle prédictif

Ainsi qu'il a été rappelé précédemment, les dernières étapes de relaxation non radiative conduisant à l'émission de l'ion Pr^{3+} dans les matrices titanates (simplement dopées ou codopées par les ions Bi^{3+}) semblent être identique sous excitation photonique ou par champ électrique. Dans ce type de composés, le rapport d'intensité $R/(R+B)$ est largement conditionné par la position énergétique de la bande IVCT (Figure 103).

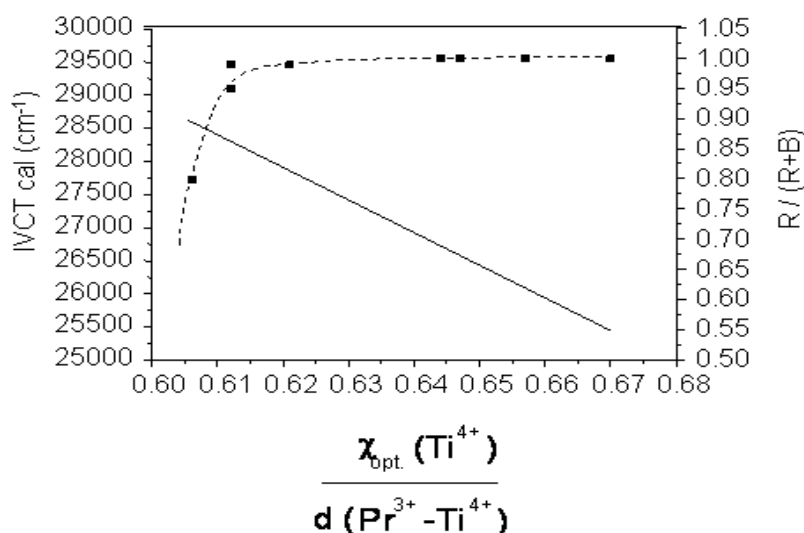


Figure 103 : Evolution du rapport $R/(R+B)$ en fonction de la position énergétique de la bande IVCT, la droite de pente négative représente les énergies IVCT calculés à l'aide de l'Équation 1

Le développement d'un outil permettant de prévoir l'énergie de la transition IVCT permettrait donc de prédire (approximativement) le rapport $R/(R+B)$ et donc de contrôler la couleur de l'émission de l'ion Pr^{3+} dans les oxydes complexes incorporant des éléments de

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

transition de configuration électronique d^0 . Ce point est important dans une démarche de développement de systèmes électroluminescents à couleur ajustable.

L'Équation 1 du chapitre 1 est un outil préliminaire utile mais qui demeure empirique et nécessite une connaissance minimale des caractéristiques structurales de la matrice d'accueil. Le modèle est donc très limité dans le cadre d'une démarche prospective.

Nous avons donc entrepris de poser les premiers jalons de 2 futurs modèles, l'un moins empirique et l'autre moins limitatif que celui formalisé jusqu'à présent. Le premier modèle s'applique assez largement aux matrices de structure pérovskite et utilise le facteur de tolérance de Goldschmidt comme paramètre influent. Ce modèle ne requiert pas de connaître la structure du matériau mais il est limité aux pérovskites. La deuxième approche est basée sur la détermination des énergies de transfert de charge par le biais d'un modèle ionique fondé essentiellement sur des interactions coulombiennes. Ce modèle est moins empirique que celui disponible pour le moment mais nécessite de connaître la structure des matrices d'accueil.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur les deux familles $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$ et $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ dont les propriétés optiques ont été préalablement étudiées.

A. Approche basée sur le facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Les facteurs t ont été calculés pour les 8 phases constituant les deux familles étudiées. Les valeurs sont données dans le Tableau 11. Sont également reportés dans ce tableau quelques paramètres cristallographiques caractéristiques des phases, les énergies IVCT expérimentales et calculées à l'aide de l'Équation 1 et les rapports d'intensité $R/(R+B)$ calculés à température ambiante. Pour toutes ces phases, seul le rayon ionique des cations occupant le site de coordinence 12 dans le réseau pérovskite change. Le rayon ionique de l'ion Ti^{4+} en coordinence 6 est de 0.605 Å et celui de l'oxygène est de 1.40 Å [77]. En réalité, pour la plupart des phases, la distorsion structurale du réseau entraîne un déplacement du cation dans son site se traduisant par 8 distances « courtes » avec les oxygènes premiers voisins et 4 distances plus longues (de l'ordre de 3 Å ou plus, en moyenne). Pour ces phases, le rayon du cation a été déterminé pour une coordinence de 8. Le calcul du facteur de

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

tolérance qui en découle est alors plus conforme à la classification donnée au chapitre 1. Il est à noter que pour les phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, le calcul de t a été réalisé en faisant une moyenne arithmétique avec le rayon ionique de l'ion Na^+ . De même, pour les phases $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ et $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, le calcul de t a été réalisé en tenant compte du taux d'occupation statistique de chaque site par les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} . Il est à noter également que les modifications prévisibles des distances interatomiques induites par les différences de rayon ionique entre le dopant Pr^{3+} et le site cationique n'ont pas été considérées dans ce travail.

Il est intéressant de noter que les différents paramètres cristallographiques listés dans le Tableau 11 sont en étroite relation, ainsi que l'indiquent les Figure 104a et Figure 104b. La corrélation n'est pas parfaite en raison des différentes approximations qui ont été faites mais nous pouvons estimer à la lumière de ces résultats que le facteur t peut effectivement être considéré comme un paramètre pertinent pour modéliser le comportement spectroscopique de l'ion Pr^{3+} dans les structures de type pérovskite.

Matrice	Groupe d'espace	Rayon ionique (Å)	t	$d_{\min}(\text{Pr-Ti})$ (Å)	$d(\text{Ti-O})$ (Å)	Ti-O-Ti (°)	IVCT_{cal} (cm^{-1})	IVCT_{exp} (cm^{-1})	R/R+B (300 K)
SrTiO_3	Pm3m	1.44 [12]	1	3.38	1.952	180	28600	-	80
$\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	I4/mcm	1.344 [8+4]	0.967	3.35	1.951	176	28325	-	95
$\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	Pbnm	1.328 [8+4]	0.962	3.3	1.938	164	27860	-	99
CaTiO_3	Pbnm	1.12 [8+4]	0.888	3.17	1.949	156	26600	26700	100
$\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	I4/mcm	1.32 [12]	0.96	3.35	1.954	168	28325	26850	99
$\text{Gd}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	Pbnm	1.06 [8+4]	0.885	3.18	1.95	157	26700	26400	100
$\text{Y}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	Pbnm	1.015 [8+4]	0.877	3.12	1.957	154	26080	26300	100
$\text{Lu}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	Pbnm	0.97 [8+4]	0.869	3.06	1.954	152	25440	25500	100

Tableau 11 : Valeurs de t et quelques paramètres cristallographiques des différents composés

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

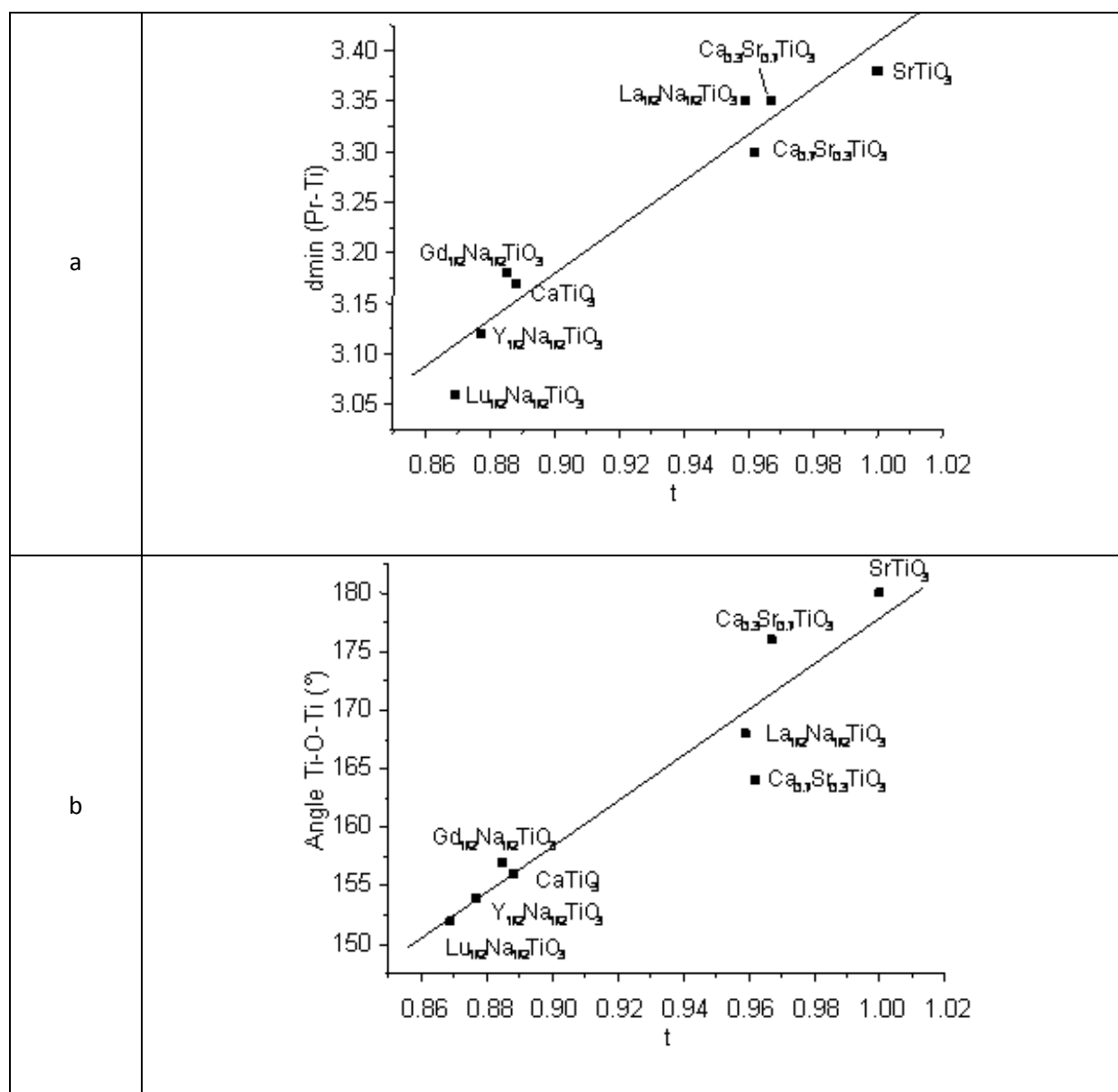


Figure 104 : Evolution de la distance minimale Pr-Ti (a) et de l'angle Ti-O-Ti (b) en fonction du paramètre t .

Le rapport $R/(R+B)$ et la variation des énergies IVCT calculées et expérimentales sont représentés en fonction du paramètre t dans la Figure 105. Aux incertitudes du modèle estimées à $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$, on peut tirer de ce graphe une équation permettant de relier empiriquement l'énergie de la transition IVCT et le facteur de tolérance de Goldschmidt :

$$IVCT(Pr^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 6500 - 22300t$$

Équation 27

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

On constate que pour des facteurs t supérieurs à 0.96, le rapport $R/(R+B)$ n'est plus égal à 100% ; ce qui indique une contribution non nulle de l'émission issue du niveau 3P_0 dans le spectre d'émission du matériau.

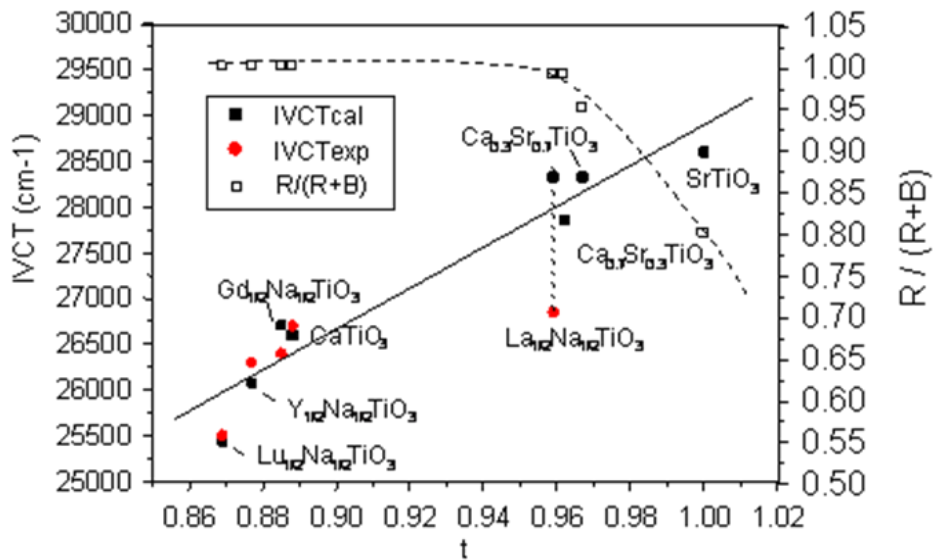


Figure 105 : Rapport $R/(R+B)$ et variation des énergies IVCT calculées et expérimentales en fonction du paramètre t

L'absence de donnée expérimentale dans cette partie du diagramme (phases $SrTiO_3$ et $Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ notamment) s'explique par le fait que l'excitation fondamentale du réseau s'opère à énergie plus faible que la transition IVCT. Cette dernière est donc masquée par l'absorption des groupements titanates. La donnée expérimentale représentative de la phase $La_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ s'écarte significativement de l'Équation 27. Nous n'avons pas d'explication véritable à ce résultat mais nous pouvons noter que le calcul du facteur de tolérance pour cette phase a été réalisé en considérant les cations La^{3+} et Na^+ en coordinence 12, comme dans le cas de la pérovskite cubique parfaite, sur la base des données cristallographiques présentées dans le Tableau 10 qui montrent pour cette phase des distributions de distances $La - O$ toutes relativement voisines. Le calcul du facteur t réalisé sur la base d'une coordinence 8 des ions La^{3+} pour cette phase aurait donné une valeur proche de 0.91, synonyme d'une distorsion quadratique de la phase pérovskite (en accord avec le groupe d'espace proposé pour cette phase) et aurait alors positionné l'énergie IVCT expérimentale de ce matériau pratiquement en cohérence avec l'Équation 27.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

B. Approche basée sur le modèle ionique de Zaanen, Sawatsky et Allen (modèle dit ZSA).

Dans l'approche classique du modèle ZSA, les isolants constitués de métaux 3d (et à fortiori de métaux de configuration 3d⁰), sont considérés comme hautement ioniques et leurs propriétés électroniques essentiellement gouvernées par les énergies électrostatique de Madelung [78]. Dans cette approche très simplifiée, l'énergie requise, par exemple pour promouvoir le transfert d'un électron depuis les ligands (L) vers le cation métallique central (Mⁿ⁺), ce qui correspond à un transfert de charge au sein des groupements métalliques complexes conduisant à l'absorption fondamentale du réseau, s'écrit sous la forme générale suivante [79] :

$$\Delta_{gap} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(V_L - V_M - \frac{e}{d_{M-L}} \right) + A(L) - I_n(M)$$

Équation 28

Dans cette expression, V_L et V_M sont les potentiels électrostatiques de Madelung calculés aux sites occupés par les ligands et les ions métalliques dans le réseau, d_{M-L} représente la distance moyenne ligand-métal dans la première sphère de coordination, A(L) est l'électroaffinité du ligand et I_n(M) le potentiel de n^{ième} ionisation de l'ion métallique Mⁿ⁺.

Pour une matrice titanate telle que celles étudiées dans ce travail, il viendrait, pour un transfert de charge (O²⁻, Ti⁴⁺) → (O⁻, Ti³⁺):

$$\Delta_{gap} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(V_O - V_{Ti} - \frac{e}{d_{Ti-O}} \right) + A(O^-) - I_4(Ti)$$

Équation 29

avec $e/4\pi\epsilon_0 = 14.4$ V, $A(O^-) = 7.7$ eV et $I_4(Ti) = 43.26$ eV

Ainsi qu'il a été décrit dans la partie 1, le transfert de charge par intervalence, lorsqu'il est observable expérimentalement sur un spectre d'excitation ou d'absorption, correspond schématiquement à une transition électronique entre l'état fondamental ³H₄ de

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

l'ion Pr^{3+} localisé dans la bande interdite de la matrice et le bas de la bande de conduction (Figure 106).

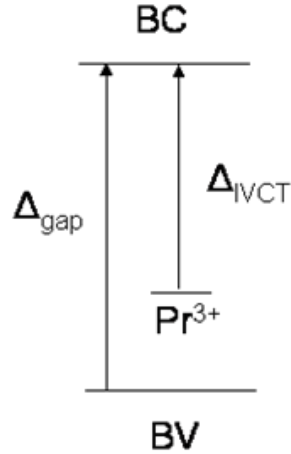


Figure 106 : Représentation schématique du transfert de charge par intervalence

Dans le cadre du modèle ZSA, il viendrait assez naturellement, pour rendre compte du transfert de charge par intervalence $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, une expression du type :

$$\Delta_{IVCT} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(V_{\text{Pr}} - V_{\text{Ti}} - \frac{e}{d_{\text{Pr-Ti}}} \right) + I_4(\text{Pr}) - I_4(\text{Ti})$$

Équation 30

Dans cette équation V_{Ti} et V_{Pr} sont les potentiels électrostatiques de Madelung calculés aux sites des ions Ti^{4+} et aux sites occupés par le dopant Pr^{3+} (donc les sites cationiques alcalino-terreux ou les sites lanthanidiques), $d_{\text{Pr-Ti}}$ représente la distance la plus courte séparant les sites cationiques des sites occupés par le titane, et $I_4(\text{Pr}) = 38.98$ eV et $I_4(\text{Ti})$ sont les potentiels de 4^{ème} ionisation des éléments Pr et Ti.

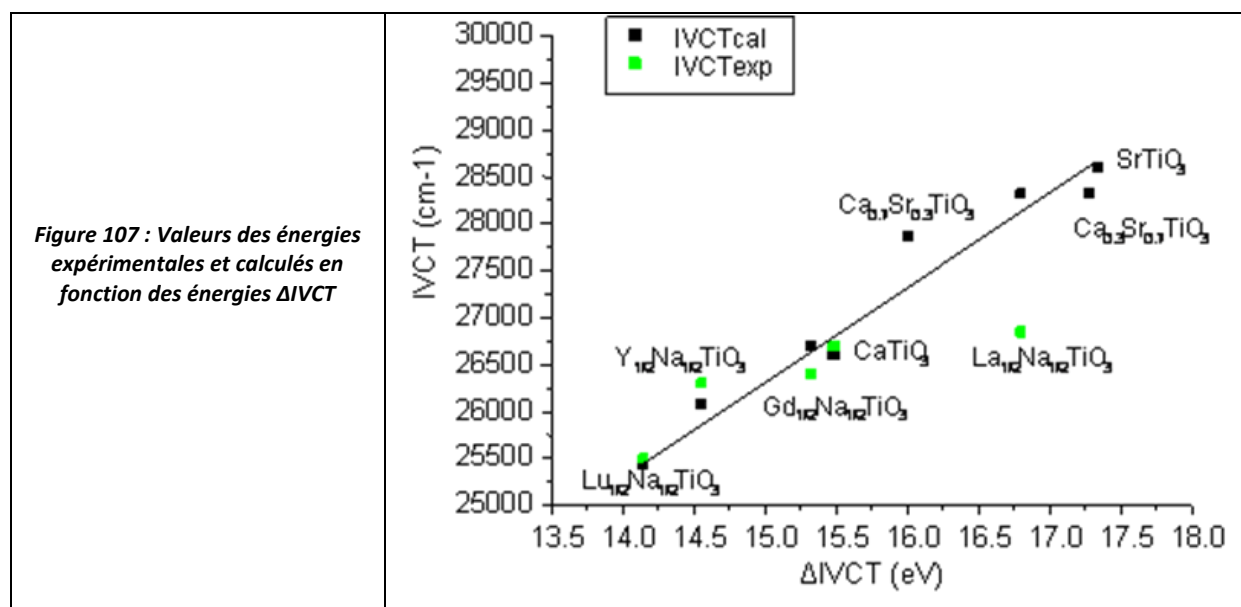
Pour les 8 composés sélectionnés dans cette étude, le calcul des potentiels de Madelung aux sites cationiques et anioniques a été réalisé à l'aide du logiciel MADEL implémenté dans VESTA [80]. Les résultats sont consignés dans le Tableau 12. Le calcul des énergies IVCT a par la suite été réalisé à l'aide de l'Équation 30. Les valeurs numériques obtenues sont bien supérieures aux valeurs attendues, mais cela est assez classique dans ce

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

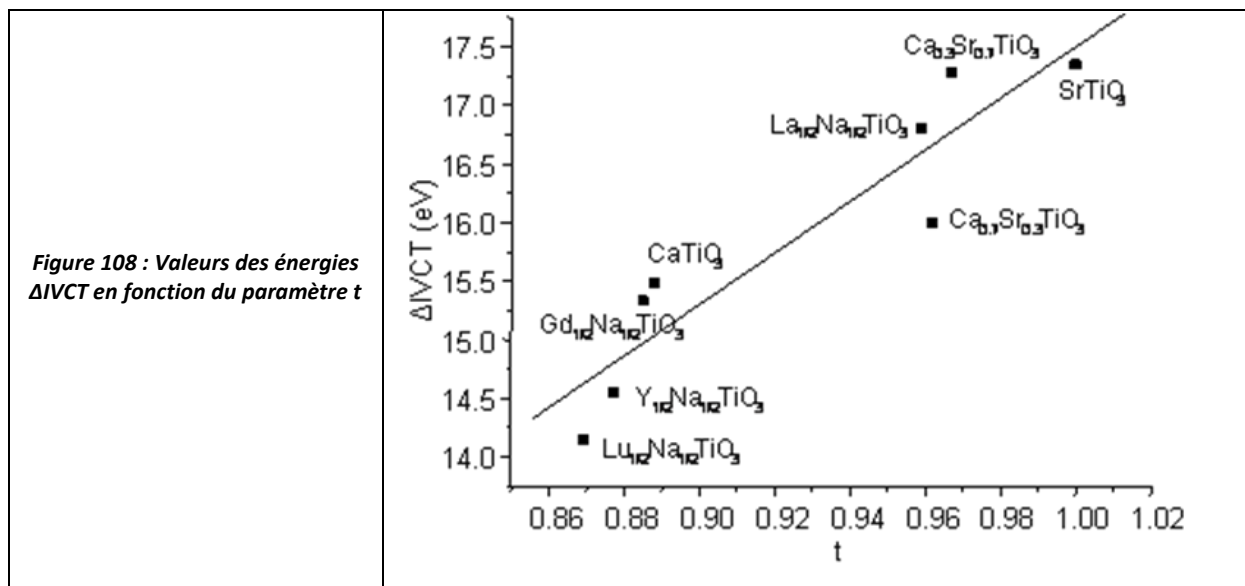
type d'approche très simplifiée dans laquelle la covalence, en particulier, n'est pas considérée [79]. Néanmoins, il est intéressant de noter la corrélation linéaire qu'il est possible d'établir entre les énergies IVCT expérimentales et calculées avec l'Équation 1 et les énergies $\Delta IVCT$ (Figure 107). Seul le cas de la phase $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ s'écarte de cette corrélation, pour une raison qu'il n'a pas été possible d'identifier dans le cadre de ce travail.

Matrice	Mad (Pr)	Mad (Ti)	Mad (O)	$d_{\min}(\text{Pr-Ti})$ (Å)	$IVCT_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	$IVCT_{\text{exp}}$ (cm^{-1})	$\Delta IVCT$ (eV)
SrTiO_3	-19.94611	-45.83293	23.82667	3.38	28600	-	17.34647
$\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	-20.11084	-45.97419	24.02726	3.35	28325	-	17.28485
$\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	-20.85962	-45.509	23.6687	3.3	27860	-	16.00574
CaTiO_3	-20.96589	-45.27495	23.69102	3.17	26600	26700	15.48647
$\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	-20.28018	-45.66254	24.01401	3.35	28325	26850	16.80386
$\text{Gd}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	-21.25705	-45.39757	24.27392	3.18	26700	26400	15.33222
$\text{Y}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	-21.65131	-45.10302	24.37256	3.12	26080	26300	14.55632
$\text{Lu}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	-21.93455	-45.07155	24.47981	3.06	25440	25500	14.15112

Tableau 12 : Potentiels de Madelung calculés, quelques paramètres cristallographiques et énergies de la bande IVCT pour les composés



ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS



Enfin, dans une certaine mesure, on retrouve une corrélation entre les énergies $\Delta IVCT$ et le facteur de tolérance de Goldschmidt (Figure 108).

L'ensemble de cette démarche, bien que très imparfaite à ce jour, semble assez prometteuse dans la perspective de développer un modèle moins empirique et plus polyvalent permettant de prévoir les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} dans les oxydes complexes à base d'éléments de transition de configuration électronique d^0 .

VII. Conclusion

L'étude effectuée a permis de valider certains composés pour une utilisation potentielle comme couche active dans une cellule électroluminescente avec la possibilité de faire varier le rapport $R/(R+B)$ de l'émission de l'ion Pr^{3+} dans différents oxydes complexes à base d'éléments de transition de configuration électronique d^0 .

L'étude des composés tels que $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3:Pr^{3+}$ ($0 < x < 1$) et $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3:Pr^{3+}$ ($Ln = La, Gd, Y, Lu$) a montré qu'il était possible à l'aide du modèle IVCT d'appréhender les modes de relaxation dans ces produits et donc de prévoir le type d'émission et donc le rapport $R/(R+B)$ permettant d'obtenir de potentiel couleurs différentes. Cela nous permet d'envisager l'utilisation de ces produits pour des systèmes électroluminescents dans des afficheurs RGB.

ETUDE PROSPECTIVE DE NOUVELLES SUBSTANCES ACTIVES POUR DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

De plus, l'utilisation du bismuth comme codopant dans des phases de type $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$; Bi^{3+} a montré une sensibilisation considérable de l'émission de l'ion Pr^{3+} , permettant ainsi l'obtention de composé avec un fort pouvoir d'émission.

Enfin nous avons aussi proposé les prémices de deux modèles permettant une démarche qui peut s'avérer prometteuse pour prévoir les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} dans les oxydes complexes à base d'éléments de transition de configuration électronique d^0 .

Toutes ces conclusions nous permettent d'être assez confiants sur l'utilisation de composé dopé Pr^{3+} dans des afficheurs électroluminescents dans un futur plus ou moins proche.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION

CONCLUSION

Le présent travail de thèse constitue une étape primordiale vers l'élaboration de cellules électroluminescentes par pulvérisation cathodique. Centré exclusivement sur la couche active, ce travail a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de dépôt et des traitements thermiques sur les propriétés structurales, optiques et électrique des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Parallèlement, un travail plus prospectif a été réalisé pour rechercher d'autres candidats susceptibles d'être utilisables comme couches actives dans des cellules électroluminescentes.

Concernant les films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés par PVD, voici les résultats que nous pouvons retirer de l'étude:

- La stoechiométrie des films non recuits est voisine de celle de la cible céramique utilisée dans l'enceinte de dépôt, avec toutefois de légères sur-stoechiométrie en oxygène et sous- stoechiométrie en calcium par rapport à la composition nominale.
- Les films cristallisent sous la forme orthorhombique luminescente de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, à la suite d'un traitement thermique réalisé à une température supérieure ou égale à 700°C. Pour une température donnée, un traitement flash de 15 minutes au four RTA conduit à des propriétés de photoluminescence systématiquement accrues par rapport à un traitement conventionnel de plusieurs d'heures dans un four à résistances.
- Après recuit, les films sont constitués de nanograins et sont vraisemblablement contraints. Leur surface présente des craquelures dont la densité est fortement dépendante des conditions de traitement thermique. Aux températures de recuit les plus élevées apparaît une phase secondaire (la titanite CaTiSiO_5) du fait d'une interaction avec le substrat de quartz. L'utilisation du four RTA, à cinétique rapide, limite l'apparition de cette phase parasite mais conduit assez logiquement à des films plus craquelés en surface. Les analyses Raman ont montré que des pressions de dépôt inférieures à 4,5 Pa, un recuit en four RTA à une température inférieure ou égale à 800 °C semblent être des conditions pour favoriser la formation de titanate de calcium et limiter celle de l'oxyde de titane.
- La densité des films non recuits est de 30 à 40 % inférieure à celle du titanate massif, en raison notamment d'un état de densification partiel. La densité est d'autant plus

CONCLUSION

faible que la vitesse de dépôt est rapide. Ce paramètre peut être contrôlé en ajustant la pression de dépôt. La vitesse de dépôt la plus rapide mise en œuvre dans ce travail reste inférieure à 45 nm/h. Un traitement thermique permet d'accroître notablement la densité pour atteindre des valeurs très proches de celle du matériau massif pour les températures de recuit les plus élevées. L'indice de réfraction des films suit assez fidèlement les mêmes tendances. Tous les films sont apparus être transparents dans le visible.

- La constante diélectrique des films reste inférieure à 25, soit moins du quart de la constante diélectrique de CaTiO_3 à l'état massif. Cette différence s'explique vraisemblablement (1) par une densité moindre des films par rapport au massif et (2) par la présence d'un composé de faible constante diélectrique (probablement SiO_2) de faible épaisseur à l'interface entre le film et le substrat.
- Les mesures $C(V)$ des films après recuit sont nettement améliorées par rapport à celles des films non recuits. On peut notamment observer une réduction de l'hystérésis et une diminution de la densité de charge fixe Q_f/q synonyme d'une diminution des défauts dans le film.

En conclusion, nous retiendrons que les films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ les plus prometteurs pour une application en électroluminescence sont obtenus dans les conditions suivantes : un recuit en four RTA à une température de recuit proche de 800°C et une pression de dépôt inférieure à 4,5 Pa.

Concernant la partie du travail dédiée à la recherche de composés de substitution à $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ dans les cellules électroluminescentes, nous pouvons signaler :

- La synthèse par voie sol gel de phases pérovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.3, 0.7, 1$) et leur caractérisation structurale et en photoluminescence (signatures spectrales à différentes températures, mécanismes de désexcitation à haute température, jusqu'à 500K)
- La caractérisation en photoluminescence de phases pérovskite $\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ élaborées au Japon (signatures spectrales à différentes températures, mécanismes de désexcitation à haute température, jusqu'à 500K)

CONCLUSION

- L'enrichissement et la validation du modèle semi-empirique « IVCT » limité à la famille des titanates
- La synthèse et la caractérisation de phases CaTiO_3 dopées Bi^{3+} et co-dopées Pr^{3+} et Bi^{3+} et la mise en évidence d'une sensibilisation de la photoluminescence de l'ion Pr^{3+} par addition de quelques pourcents d'ions Bi^{3+} , avec une proposition de mécanisme de sensibilisation basé sur l'existence d'un état de transfert de charge métal-métal du type $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$.
- Une réflexion préliminaire sur des approches alternatives au modèle semi-empirique « IVCT », basées sur le facteur de tolérance de Goldschmidt pour les systèmes de structure pérovskite d'une part et sur un modèle ionique de charge ponctuelles dérivé du modèle ZSA, d'autre part.

Dans la suite directe de cette étude et pour mieux contrôler le dépôt de la couche active par PVD, il serait intéressant de caractériser l'interface notamment avec des mesures SDL (Spectroscopie de Décharge Luminescente à détection optique) comme analyse élémentaire et par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) avec érosion. Ces mesures permettraient de confirmer la présence d'un composé d'interface et de voir l'effet de la pression de dépôt et surtout des conditions de recuit sur son évolution (épaisseur, nature...). Une étude plus approfondie des conditions de recuit en four RTA, qui semble être une technique de recuit très prometteuse, pourrait être envisagée afin d'améliorer encore la qualité des films. Il serait par exemple intéressant de faire varier la durée du palier de chauffe.

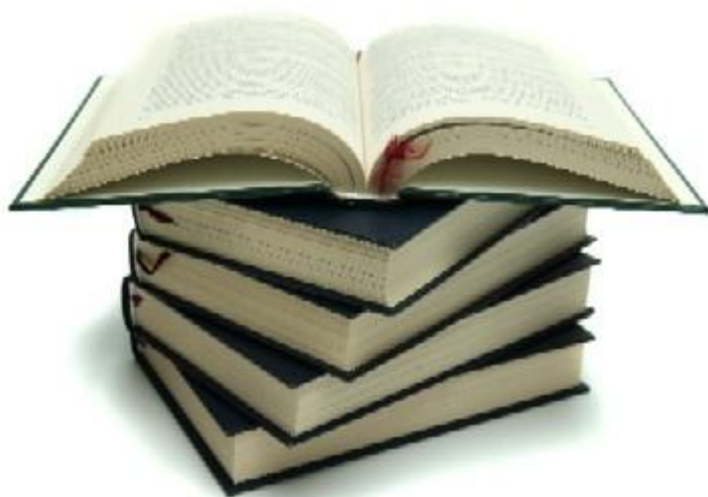
A plus long terme, l'idée serait d'intégrer le dépôt de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ dans une cellule électroluminescente. Pour cela, deux grandes voies sont envisagées dans le choix des matériaux à forte constante diélectrique :

- l'oxyde de Tantale (matériau sur lequel travaille actuellement Fadi Zoubian au laboratoire). Le principal avantage de ce composé est sa facilité de dépôt par PVD mais son principal inconvénient pourrait être sa faible tension de claquage.
- le titanate de Strontium : ce matériau ayant déjà été utilisé dans une cellule électroluminescente par H.Takashima [6].

CONCLUSION

Enfin, il serait aussi intéressant d'étudier les dépôts par PVD d'oxydes complexes de métaux de transition d^0 activés par l'ion Pr^{3+} pour lesquels les fluorescences rouge, verte et bleue sont observables, dans une perspective de réaliser des dispositifs électroluminescents dont la couleur d'émission pourrait se rapprocher du blanc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 A. Vecht, D. Smith, W.Chadha. *J.Vac.Sci. Technol*, B12 (1994), 781.
- 2 P.T. Diallo. *Thèse de l'Université de Clermont II* (2000).
- 3 E.Pinel. *Thèse de l'Université Clermont II* (2005).
- 4 P. Boutinaud, E. Pinel, M. Dubois, A.P. Vink, R.Mahiou. *J lumin*, 111 (2005), 69.
- 5 P. Boutinaud, E. Tomasella, A. Ennajdaoui, R. Mahiou. *Thin Solid Films*, 515 (2006), 2316-2321.
- 6 H. Takashima, K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata. *Adv. Mater.*, 21 (2009), 3699-3702.
- 7 H.J. Round. *Electr world*, 19 (1907), 309.
- 8 O.V.Lossev. *Phil mag*, 6, 39 (1928), 1024-1044.
- 9 R.W.Pohl, B.Gudden ad. *Zeitschrift fur physik*, 2 (1929), 192-196.
- 10 G. Destriau. *Journal de Chimie Physique*, 33 (1936), 587-625.
- 11 Popkov, N.A. Vlasenko and Iuri A. *Optic Spectros*, 8 (1960), 39-42.
- 12 Kennedy, M.J. Russ and D.I. *J Electrochem Soc*, 114 (1967), 1066-1071.
- 13 Ketchpel, Edwin J. Soxman and Richard D. Electroluminescence Thin Film Research Reports. *ANAIIR Final Report* (1973).
- 14 Toshio Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakiyara, Y. Nakata, and M. Yoshida. *Digest of the 1974 SID International Symposium* (1974), 84.
- 15 K. Okamoto. *Thèse de l'Université d'Osaka* (1981).
- 16 March., Michael B. Smith et Jerry. March's Advanced Organic Chemistry. *John Wiley & sons*, 5 (2001).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 17 Nikkei Electronics Publications Inc. Survey of LED market (Décembre 2007).
- 18 Q. Luo. Indium tin oxide thin film strain gages for use at elevated temperatures. (2001),
Collection for University of Rhode Island.
- 19 H.J.A Koopmans, G.M.H. Van de Velve, P.J. Gellins. *Acta Cryst*, C39 (1983), 1323-1325.
- 20 E.G. Reut. *Phys stat Sol A*, 17 (1973), 47.
- 21 A. H.Krumpel, P. Boutinaud, E. Van der Kolk, P. Dorenbos. *J Lumin*, 130 (2010), 1357-1365.
- 22 Goldschmidt, V. *Ber. Dtsch Chem Ges*, 60 (1927), 1263-1296.
- 23 S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass. *Acta Cryst* (1987), 1668-1674.
- 24 K. Ueda, H. Yanagi, R. Noshiro, H.Hosono, H. Kawazoe. *J. Phys : Condens Matter*, 10
(1998), 3669.
- 25 K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe. *J. Phys : Condens Matter*, 11 (1999), 3535-
3545.
- 26 Hayakawa, K.Wasa s. *Handbook of sputter deposition technology* (Noyes Publications
1991).
- 27 J.A.Oca. *Thèse université de bordeaux I* (2002).
- 28 Movchman, B.A. *Fiz Met Mettaloved*, 28 (1969), 653.
- 29 J.A. Thornton. *Annual rev Mater Sci*, 7 (1977), 239.
- 30 O.Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes. *Thin solid films*, 442 (2003), 80.
- 31 F.Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J.Cellier, T.Sauvage. *Thin solid films*, 515 (2007), 7-8.
- 32 L.S. Cavalcante, V.S. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, M.R. Joya. *Chem Eng*, 143

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (2008), 299-307.
- 33 Ibrahim A. Alhomoudi, G. Newaz. *Thin solid Films*, 517 (2009), 4372-4378.
- 34 M.Lodzinski, R.Wrzalik, and M.Sitarz. *J Mol Struct*, 744-747 (2005), 1017-1026.
- 35 P. Pasierb, S. Komornicki, M. Radecka. *Thin Solid Films*, 324 (1998), 131-140.
- 36 Jr, G.E. Jellison. *Thin Solid Films*, 33 (1998), 313-314.
- 37 W. Wang, M. Shen, Y. Li, L. Fang, F. Zheng, X. Wu. *Thin Solid Films*, 517 (2009), 3398-3401.
- 38 Hou, Ya-Qi. *Applied Surface Science*, 218 (2003), 97-105.
- 39 K.Kerbal. Thèse de l'Ecole polytechnique (2004).
- 40 Xuea, S.W. *J Alloy Comp*, 448 (2008), 21-26.
- 41 J. Tauc, R. Grigorov, A.Vancu. *Physica Status Solidi* 15 (1966), 627-637.
- 42 F.M. Pontes, C.D. Pinheiro, E. Longo, E.R. Leite, S.R.de Lazaro, J.A. Varela, P.S. Pizani, T.M. Boschi, F. Lanciotti. *Mater Chem Phys*, 78 (2002), 227-233.
- 43 P.Daniel, Georgi. *Physica B405* (2010), 1782-1786.
- 44 Brews, J-R. *MOS physics and technology* (1982).
- 45 E. Cockayne, B.P. Burton. *Physical Review B*, 62 (2000), 3735-3743.
- 46 W. Hofman, S. Hofmann, R. Waser. *Thin solid films*, 305 (1997), 66-73.
- 47 R.Castagne, A. Vapaille. *Surface Science*, 28 (1971), 157-193.
- 48 M. Houssa, V.V Afana's ev, A Stesmas, M.M. Heyns. *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000), 1885-1887.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 49 Xusheng Wang, Chao-Nan Xu, Hiroshi Yamada, Keiko Nishiubo, Xu Guang Zheng. *Adv Mater*, 17 (2005), 1254-1258.
- 50 W.Jia, A.Perez-Andujar,I.Rivera. *J. Electrochem. Soc.*, 150, 7 (2003), 161.
- 51 W. Jia, D. Jia, T. Rodrigues, D.R. Evans, R.S. Meltzer, W.M. Yen. *J Lumin*, 13 (2006), 119-120.
- 52 CW. Struck, W.H. Fonger. *J appl Phys*, 42 (1971), 4515.
- 53 Y.Inaguma, T. Tsuchiya, T. Katsumata. *J Solid State Chem*, 180 (2007), 1678-1685.
- 54 P. Mc Millan. *Phys.Chem.Miner*, 16 (1988), 21.
- 55 P.Dorenbos, A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli. *Opt mater*, 32 (2010), 1681-1685.
- 56 P.T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins. *Phys Status Solidi A*, 160 (1997), 255.
- 57 G.Blasse. *Rev Struct Bond* (1976).
- 58 R. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr.*, B25 (1969), 925.
- 59 J. Zaanen, G.A. sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 418.
- 60 T.Arima, Y.Tokura, J.B. Torrance. *Phys. Rev. B* 48 (1993), 23.
- 61 K. Momma, F.Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, 41 (2008), 653-658.
- 62 Jérôme Cornil, David Beljonne et Roberto Lanzaoni. Écrans d'affichage enroulables. *Techniques de l'ingénieur*, IN22 (2005), 1-7.
- 63 Jolinat, Pierre Destruel et Pascale. Diodes électroluminescentes organiques. *Techniques de l'ingénieur*, IN25 (2004), 1-11.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 64 W.K.Chu. *Thin Solid Films*, 1 (1973), 17.
- 65 Lee, N.-Y. *J. Appl. Phys*, 33 (1994), 1484.
- 66 Kamalasanan, M.N. *J. Appl. Phys.*, 76 (1994), 4603.
- 67 Mott, N.F. *Electronic process in Non cristalline Materials* (1979).
- 68 S.Blain. *Can. J. Phys.*, 67 (1989), 190.
- 69 Y. Pan, Q. Su, H. Xu, T. Chen. *J. Solid State Chem*, 174 (2003), 69-73.
- 70 F.M. Pontes, C.D. Pinheiro, E. Longo. *Materials chemistry and Physics*, 78 (2003), 227-233.
- 71 V.V. Afana's, A. Stesmas. *Phys. Rev. lett*, 80 (1998), 5176-5179.
- 72 Edwards, A.H. *Phys. Rev.B*, 44 (1991), 1832-1838.
- 73 G. Destriau. *Phil Mag*, 38 (1947), 700.
- 74 J.T. Randall. *Nature*, 160 (1947), 483-484.
- 75 Burton, E. Cockayne, P. Benjamin. *Physical Review B*, 62 (2000), 3735-3743.
- 76 Hammad, M. Sh. Khalil and F. F. *Egypt J. Sol.*, 25, 2 (2002).
- 77 E.Tomasella. Thèse de l'Université de Franche-Comté (1999).
- 78 Buscarino, G., Vaccaro, G., Agnello, S., and Gelardi, F.M. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009), 1092-1094.
- 79 F.Ruiz, Martinez, J.R., and J.Gonzalez-Hernandez. *J Mol Struct*, 641 (2002), 243-250.
- 80 L.Pinard. Thèse de l'Université Paris-sud (1993).

TABLES DES ILLUSTRATIONS



TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Spectre d'émission et photographie de la cellule électroluminescente de H.Takashima	22
Figure 2 : Structure multicouche électroluminescente à base de $(Ca_{1-x}Sr_x)TiO_3:Pr^{3+}$ s'allumant à 12 V	22
Figure 3 : Extrait de l'article sur le carborondum et photographie de Henry Joseph Round	30
Figure 4 : Premier ordinateur portable commercialisé avec un écran électroluminescent	32
Figure 5 : Schéma de principe d'une AMEL	33
Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'une DEL	36
Figure 7 : Structure et schéma de bande d'une OLED	36
Figure 8 : Schéma de structure d'une cellule électroluminescente inorganique	38
Figure 9 : Schéma d'une cellule électroluminescente avec $ZnS:Mn^{2+}$ comme couche active.....	39
Figure 10 : Niveaux d'énergie de l'ion praséodyme trivalent $CaTiO_3$	43
Figure 11 : Spectre d'émission caractéristique de $CaZrO_3:Pr^{3+}$ sous excitation continue à 254 nm à 300 K (en pointillé spectre d'émission de $CaTiO_3:Pr^{3+}$ sous excitation continue à 340 nm à 300 K)	44
Figure 12 : Représentation schématisée de la désexcitation non radiative dans le niveau 1D_2 de l'ion Pr^{3+} après excitation dans la bande de transfert de charge par intervalence.....	45
Figure 13 : Spectre d'excitation de $CaTiO_3:Pr^{3+}$ pour une émission à 612 nm à 300K.....	46
Figure 14 : Positionnement de la bande IVCT pour différentes matrices d'accueil de l'ion Pr^{3+}	46
Figure 15 : Géométrie de la structure ABO_3 type pérovskite.....	47
Figure 16 : Projection de la structure orthorhombique de $CaTiO_3$ sur le plan (001)[23]	48
Figure 17 : Diagramme CIE et emplacement de $CaTiO_3:Pr^{3+}$	49
Figure 18 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.....	53
Figure 19 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	54
Figure 20 : Schéma de principe de la pulvérisation magnétron	56
Figure 21 : Variations de la taille des grains en fonction de l'énergie cinétique des particules incidentes	58
Figure 22 : Modèle de structure de zone proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton	59
Figure 23 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches minces $CaTiO_3:Pr^{3+}$	70
Figure 24 : Photographie représentant un débitmètre à gauche et l'enceinte de dépôt à droite	71
Figure 25 : Description de l'adaptateur d'impédance	72
Figure 26 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression utilisée pour les films non recuits	73
Figure 27 : Représentation des différentes énergies prises en compte lors de l'interaction faisceau incident-matériau.....	75
Figure 28 : Spectre expérimental (ligne continue) d'analyse RBS et sa simulation (ronds vides) d'une couche mince de $CaTiO_3:Pr^{3+}$	77
Figure 29 : Evolution du pourcentage atomique de chaque élément dans la couche en fonction de la pression de dépôt	77
Figure 30 : Masse volumique des couches minces de $CaTiO_3:Pr^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt	79
Figure 31 : Micrographies de films déposés à 1,5 Pa et 3,5 Pa avec un grossissement de 10 000 et de 50 000	80
Figure 32 : Le four tubulaire Thermolyne 21100 et schéma du programme utilisé.....	83
Figure 33 : Le four RTA Jetfirst de Jipelec schéma du programme utilisé.....	84

TABLES DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure 34 : Diffractogramme d'un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four tubulaire comparé à celui de la cible</i>	<i>86</i>
<i>Figure 35 : Diffractogrammes à différentes températures de recuit en four tubulaire d'un film déposé à 1,5 Pa sur quartz</i>	<i>87</i>
<i>Figure 36 : Diffractogrammes à différentes températures de recuit en four RTA d'un film déposé à 1,5 Pa sur quartz</i>	<i>88</i>
<i>Figure 37 : Evolution de la taille des grains d'un film déposé à 1,5 Pa en fonction de la température de recuit et du type de four utilisé.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure 38 : Différentes informations que l'on peut extraire d'un spectre Raman</i>	<i>92</i>
<i>Figure 39 : Mécanismes de diffusion Raman.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 40 : Spectre Raman a) pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four tubulaire et b) du substrat en quartz</i>	<i>95</i>
<i>Figure 41 : Spectre Raman pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 3,3 Pa et recuite à 900°C en four tubulaire de 200 à 550 cm^{-1} à gauche et de 550 à 1000 cm^{-1} à droite.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 42 : Spectre Raman pour une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposée à 3,3 Pa et recuit à 900°C en four RTA</i>	<i>97</i>
<i>Figure 43 : a) A gauche : aire intégrée du pic à 240 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses b) De même pour le pic à 640 cm^{-1}</i>	<i>97</i>
<i>Figure 44 : a) A gauche : aire intégrée du pic à 605 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses b) De même pour le pic à 400 cm^{-1}</i>	<i>98</i>
<i>Figure 45 : Rapport des aires des pics à 400 et 240 cm^{-1} en fonction des conditions de synthèses</i>	<i>99</i>
<i>Figure 46 : Micrographies de la surface d'un film déposé à 1,5 Pa en four tubulaire et recuit respectivement à 700°C, 800°C et 900°C et à deux grossissements différents (x10000 et x20000).....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 47 : Micrographies de films recuits à 900°C en four tubulaire déposée à 1,5 Pa à gauche et à 4,5 Pa à droite.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 48 : Micrographies MEB de films déposés à 1,5 Pa et recuit à 700°C en four RTA à gauche et en four tubulaire à droite</i>	<i>103</i>
<i>Figure 49 : Principe de l'ellipsométrie</i>	<i>104</i>
<i>Figure 50 : Evolution de k en fonction de la longueur d'onde pour des films non recuits déposés à 1,5 ; 3,3 et 4,5 Pa</i>	<i>108</i>
<i>Figure 51 : a) Evolution de l'indice de réfraction des films $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ non recuits en fonction de la pression de dépôt en ellipsométrie monolongueur d'onde à 632 nm (carré) et en ellipsométrie spectroscopique sur certaines pressions (triangle) b) Densité calculée à partir des indices de réfractions</i>	<i>108</i>
<i>Figure 52 : Evolution de k en fonction de la longueur d'onde pour des films recuits à 900°C en four RTA et déposés à 1,5 et 3,3 Pa</i>	<i>109</i>
<i>Figure 53 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des films déposés à 1,5 Pa et 3,3 Pa et recuit à 900°C en four RTA comparativement aux mêmes films non recuits</i>	<i>110</i>

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure 54 : a) Evolution de l'indice de réfraction pour des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés à 1,5 Pa, 4,5 Pa et 0,125 Pa en fonction de la température de recuit en four RTA b) densité calculée à partir de ces mesures	111
Figure 55 : a) Evolution de l'indice de réfraction à 632,8 nm pour des films de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposés à 1,5 Pa, 4,5 Pa et 0,125 Pa en fonction de la température de recuit en four tubulaire b) densité calculée à partir de ces mesures.....	111
Figure 56 : Distribution de la densité d'état dans : a) une structure cristalline et b) une structure amorphe	113
Figure 57 : Spectres de transmission UV-visible de couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la température de recuit en four tubulaire pour des couches déposées à 1,5 Pa	114
Figure 58 : Valeurs du gap optique pour des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction des pressions de dépôt, des températures de recuits et du type de four utilisé.....	116
Figure 59 : Valeurs du coefficient d'Urbach obtenues pour des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ déposées à différentes pression en fonction des températures de recuit en four tubulaire	117
Figure 60 : Représentation schématique du dispositif des spectres d'émission et d'excitation	118
Figure 61 : Spectre d'émission d'un film déposé à 1,5 Pa et recuit à 900°C en four RTA et en four tubulaire pour une excitation de 330 nm.....	119
Figure 62 : Evolution de l'aire intégrée du pic d'émission rouge en fonction de la température de recuit en four tubulaire pour un film déposé à 1,5 Pa	120
Figure 63 : Schéma de principe d'une capacité MOS	120
Figure 64 : Courbe $C(V)$ caractéristique d'une capacité MOS (semi-conducteur de type n). Sont également représentées sur ce graphe, les structures de bande du semi-conducteur en fonction de la tension appliquée	122
Figure 65 : Modification de la courbe $C(V)$ théorique en présence de charges et d'états d'interface.....	124
Figure 66 : Schéma du système de mesure des $C(V)$	126
Figure 67 : En haut évolution du C_{max} pour toutes les couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt, en bas rappel sur la vitesse de dépôt.....	127
Figure 68 : Evolution de la constante diélectrique k pour toutes les couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la pression de dépôt.....	128
Figure 69 : $C(V)$ obtenue pour un film déposé à 0,125 Pa pour différentes températures de recuit en four tubulaire.....	131
Figure 70 : $C(V)$ obtenue pour un film déposé à 3,5 Pa et recuit à 700°C en four tubulaire et en four RTA.....	132
Figure 71 : Courbes $J(E)$ obtenue des films recuits en four tubulaire (à 700, 800 et 900°C) et déposés à 0,125 ; 0,75 et 1,5 Pa	134
Figure 72 : Mode opératoire d'une synthèse par voie solide	144
Figure 73 : Diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à température ambiante.....	146
Figure 74 : Photographie du laser à azote (en haut) et du laser YAG :Nd (en bas)	149
Figure 75 : Représentation schématique du dispositif d'analyse de la luminescence en mode pulsé.....	150
Figure 76 : Photographie du montage de mesure à basse température.....	151
Figure 77 : Photographie du montage de mesure à haute température	151

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure 78 : Spectres d'émission des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 330 nm à 77 K (en insert : évolution du rapport $R/(R+B)$ en fonction de x	152
Figure 79 : Spectres d'excitation pour l'émission rouge de l'ion Pr^{3+} dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 77 K (ligne pleine) et 300 K (pointillé)	154
Figure 80 : Evolution de l'émission rouge ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) dans $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et de l'émission bleue ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) dans $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la température	156
Figure 81 : Evolution de l'émission bleue ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) dans $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de la température	156
Figure 82 : Diagramme de courbes de configuration schématique de l'ion Pr^{3+} inséré dans les titanates de calcium et de strontium.....	158
Figure 83 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 375\text{nm}$) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 620\text{ nm}$) de $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 300 K (ligne continue) et 77 K (en pointillé)(les spectres sont normalisés)	162
Figure 84 : Spectre d'émission à température ambiante de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 375 nm (ligne continue) ou 450 nm (en pointillé)	163
Figure 85 : Spectres d'émission (à 340 nm) et spectre d'excitation (à 530 nm) de $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 77 K ...	165
Figure 86 : Evolution de l'intensité de l'émission rouge $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} dans $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ pour des excitations à 375 ou 450 nm. La ligne continue est un fit en utilisant l'Équation 1	166
Figure 87 : Spectres Raman des phases $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{gd}$ et La)	167
Figure 88 : Energie de la bande IVCT en fonction de $x\text{optTi4} + d\text{Pr3} + -\text{Ti4}$ + la ligne continue correspond à l'équation IVCT et les carrés noir et vide sont les résultats expérimentaux et les résultats calculés respectivement	168
Figure 89 : Positionnement de l'état fondamental $^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction de x	170
Figure 90 : Représentation des niveaux d'énergies de manière simplifiée de l'ion Pr^{3+} dans $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. La flèche représente la transition IVCT	171
Figure 91 : Diagramme énergétique de l'ion Bi^{3+}	172
Figure 92 : Diffractogrammes des phases $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Bi^{3+} avec un taux de dopage en bismuth de 0,1% et 5%174	174
Figure 93 : Spectre d'émission et d'excitation à 77 K de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire	175
Figure 94 : Déclins de fluorescence de l'émission de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire à 77 K $\lambda_{\text{exc}}=337,1\text{ nm}$	175
Figure 95 : Evolution de la fluorescence jaune de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 5% molaire $\lambda_{\text{exc}}=352,5\text{ nm}$ en fonction de la température (diagramme des courbes de configuration en insert)	176
Figure 96 : Spectres d'émission et d'excitation de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} à température ambiante $\lambda_{\text{exc}}=370\text{ nm}$	177
Figure 97 : Déclin de fluorescence de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} à température ambiante $\lambda_{\text{exc}}=337,1\text{ nm}$	177
Figure 98 : Spectres d'émission et d'excitation à 77 K de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} et de $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$	178
Figure 99 : Evolution des spectres d'excitation de la luminescence rouge de l'ion Pr^{3+} en fonction de la teneur en Bi^{3+} dans $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$; Pr^{3+} à température ambiante ($\lambda_{\text{em}} = 620\text{ nm}$)	179
Figure 100 : Evolution de l'aire intégrée des émissions caractéristiques des ions Bi^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 580\text{ nm}$) et Pr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 620\text{ nm}$) en fonction de la température pour le composé $\text{CaTiO}_3: 5\% \text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 352,5 nm	180
Figure 101 : Représentation schématique des niveaux d'énergies des ions par rapport aux bandes fondamentales du réseau d'accueil (l'ion Pr^{3+} et de l'ion Bi^{3+} dans $\text{CaTiO}_3: 5\% \text{Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$)	181

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure 102 : Variation de l'intensité d'émission du bismuth en fonction de la température pour $\text{CaTiO}_3:5\% \text{ Bi}^{3+}$ et $\text{CaTiO}_3:5\% \text{ Bi}^{3+}; \text{Pr}^{3+}$	182
Figure 103 : Evolution du rapport $R/(R+B)$ en fonction de la position énergétique de la bande IVCT, la droite de pente négative représente les énergies IVCT calculés à l'aide de l'Équation 1	183
Figure 104 : Evolution de la distance minimale Pr-Ti (a) et de l'angle Ti-O-Ti (b) en fonction du paramètre t... ..	186
Figure 105 : Rapport $R/(R+B)$ et variation des énergies IVCT calculées et expérimentales en fonction du paramètre t	187
Figure 106 : Représentation schématique du transfert de charge par intervalence	189
Figure 107 : Valeurs des énergies expérimentales et calculés en fonction des énergies ΔIVCT	190
Figure 108 : Valeurs des énergies ΔIVCT en fonction du paramètre t	191
Tableau 1 : Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS.....	76
Tableau 2 : Evolution de la vitesse de dépôt et de la densité en fonction de la pression de dépôt.....	80
Tableau 3 : Attribution des pics de diffraction observés	87
Tableau 4 : Taille moyenne des grains des couches minces de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ en fonction des différents traitements thermiques	89
Tableau 5 : Assignation des pics observés sur le spectre Raman d'une couche mince de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	95
Tableau 6 : Densité de craquelure par unité de surface en % en fonction de la température de recuit en four tubulaire (l'incertitude est de $\pm 0,5\%$)	102
Tableau 7 : Densité de craquelure par unité de surface en % en fonction de la température de recuit en four RTA de films déposés à 1,5 Pa (incertitude de $\pm 0,5\%$)	103
Tableau 8 : Valeurs de k, de n obtenues à 10 kHz pour des films déposés à 0,125 Pa et 0,75 Pa et recuit en four tubulaire et valeurs de k calculée en prenant en compte la densité et épaisseur d'une interface de $\text{SiO}_2(E_{\text{SiO}_2})$ obtenue par calcul.....	129
Tableau 9 : Quelques propriétés structurales des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ à température ambiante	147
Tableau 10 : Sélection de données cristallographiques des composés $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ à température ambiante[73]	161
Tableau 11 : Valeurs de t et quelques paramètres cristallographiques des différents composés.....	185
Tableau 12 : Potentiels de Madelung calculés, quelques paramètres cristallographiques et énergies de la bande IVCT pour les composés.....	190

Résumé

Ce travail de thèse est une contribution au développement d'afficheurs électroluminescents inorganiques utilisant le luminophore $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ comme couche active. Il comporte deux volets. Le premier concerne l'étude du dépôt de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ par pulvérisation cathodique à partir d'une cible céramique élaborée au laboratoire et s'est plus particulièrement attaché à l'influence de la pression de dépôt et aux conditions de recuit (température, type de fours) sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des films. Les films obtenus sont cristallisés en structure orthorhombique, photoluminescents, transparents sur toute la gamme du visible et possèdent des propriétés électriques compatibles avec l'application visée. Des pistes d'optimisation de ces propriétés sont également avancées. Le second volet du travail utilise le modèle de transfert de charge par intervalence (TCIV) développé ces dernières années au laboratoire, pour orienter la recherche d'autres luminophores dopés par des ions Pr^{3+} utilisables dans des afficheurs électroluminescents. Sur cette base, des titanates de formulations $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$) ont été synthétisés et caractérisés. L'évaluation détaillée du comportement de ces matériaux en photoluminescence a permis de valider le modèle TCIV, d'initier d'autres modèles et de mettre en évidence l'intérêt d'un codopage au bismuth pour accroître l'intensité de fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice CaTiO_3 . Le luminophore rouge $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ apparaît être un candidat intéressant pour des applications en électroluminescence.

Mots clés : $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Couches minces, Electroluminescence, Luminophores, Modèle TCIV, Photoluminescence, PVD

Abstract

This work reports on the pre-development of inorganic electroluminescent devices based on luminescent $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ thin films. It includes two parts. The first part is dedicated to the deposition of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ films by sputtering of a home-made target and post-treated for their crystallization. Influence of gas pressure during deposition and post-treatment conditions (temperature, oven...) on the morphology, structure, optical and electrical properties of the films was investigated. Finally, the possibility to obtain films crystallized in the orthorhombic phase, photoluminescent, transparent in the whole visible range and with electrical properties needed for the aimed application, was demonstrated. Conditions for further optimization are also given. The second part of the work aims to use the Intervalence Charge Transfer (IVCT) model that has been recently elaborated in the laboratory, as a tool for the design of new Pr^{3+} -doped phosphors that could be integrated in electroluminescent devices. On this basis, the titanates $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ and $\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$) were prepared and characterized. The detailed analysis of the photoluminescence behaviors confirmed the IVCT model and allowed to propose new models. Further, the role of Bi^{3+} codopant as a sensitizer of the Pr^{3+} luminescence in CaTiO_3 is demonstrated and interpreted. The red phosphor $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+};\text{Pr}^{3+}$ appears as a possible interesting candidate for applications in electroluminescence.

Keywords : $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Electroluminescence, IVCT model, Phosphors, Photoluminescence, PVD, Thin films